

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 24 August 2000 (24.08.00)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 120709-547
<b>International application No.</b> PCT/JP99/03528	<b>Priority date (day/month/year)</b> 04 February 1999 (04.02.99)
<b>International filing date (day/month/year)</b> 30 June 1999 (30.06.99)	
<b>Applicant</b> IMURA, Tatsuya et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
30 June 2000 (30.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b>  Alejandro HENNING
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

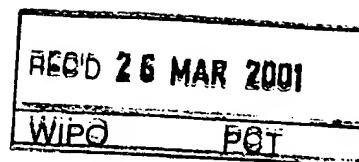
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 120706-547	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03528	国際出願日 (日.月.年) 30.06.99	優先日 (日.月.年) 04.02.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C01G23/04		
出願人 (氏名又は名称) 川崎重工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。  <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.06.00	国際予備審査報告を作成した日 08.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  大工原 大二 印  電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4 G 9343

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-7, 12, 15-19	有
	請求の範囲	8-11, 13, 14	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-7, 12, 15-19	有
	請求の範囲	8-11, 13, 14	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-19	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求項8-11, 13, 14について(新規性, 進歩性なし)

国際調査報告で引用された文献2: JP, 6-293519, A(石原産業株式会社)には、アナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法として、酸化チタン微粒子懸濁液をオートクレーブ中で水熱処理した後、乾燥する旨記載されている(国際調査報告で引用された文献2特許請求の範囲第9-11項、実施例等参照)。

さらに該方法により得られる酸化チタン粉末は薄膜形成に用いる際に懸濁液中に分散処理する旨(【0019】欄)、水熱処理の温度として100℃以上、好ましくは100~250℃である旨(【0017】欄)、圧力は飽和水蒸気圧以上の圧力で加圧できる旨(【0014】欄)、該懸濁液中にアルカリ、酸等加える旨(【0014】欄)記載されている。

国際調査報告で引用された文献3: JP, 63-017221, A(多木化学株式会社)には、アナターゼ型酸化チタンスラリーの製造方法として、水溶性チタン化合物とアルカリ金属水酸化物、アンモニア等のアルカリとを反応させ得られるゲルを100℃以上で水熱処理する旨記載されている(国際調査報告で引用された文献3特許請求の範囲、実施例等参照)。

さらに該ゲル中に水溶性アルカリ等加える旨記載されている(国際調査報告で引用された文献3第3頁右下欄第4-8行)。

請求の範囲1-7, 12, 15-19に記載の発明は、国際調査報告で引用された文献に記載されておらず、当該技術分野の専門家が単に先行技術から明白に又は論理的に導くことができるものであるともいえない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



**PCT REQUEST**

Draft (NOT for submission) - printed on 03.08.2001 11:05:13 AM

<b>0</b>	<b>For receiving Office use only</b>	
<b>0-1</b>	International Application No.	
<b>0-2</b>	International Filing Date	
<b>0-3</b>	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
<b>0-4</b>	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
<b>0-4-1</b>	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)</b>
<b>0-5</b>	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
<b>0-6</b>	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
<b>0-7</b>	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	<b>120709-547</b>
<b>I</b>	<b>Title of invention</b>	<b>PROCESSES FOR PRODUCING ANATASE TITANIUM OXIDE AND TITANIUM OXIDE COATING MATERIAL</b>
<b>II</b>	<b>Applicant</b>	
<b>II-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>II-2</b>	Applicant for	<b>all designated States except US</b>
<b>II-4</b>	Name	<b>KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA</b>
<b>II-5</b>	Address:	<b>1-1, Higashikawasaki-cho 3-chome, Chuo-ku Kobe-shi, Hyogo 650-8670 Japan</b>
<b>II-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>II-7</b>	State of residence	<b>JP</b>
<b>III-1</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
<b>III-1-1</b>	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
<b>III-1-2</b>	Applicant for	<b>US only</b>
<b>III-1-4</b>	Name (LAST, First)	<b>IMURA, Tatsuya</b>
<b>III-1-5</b>	Address:	<b>3-9-8, Minami-sumiyoshi, Sumiyoshi-ku Osaka-shi, Osaka 558-0041 Japan</b>
<b>III-1-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>III-1-7</b>	State of residence	<b>JP</b>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

Draft (NOT for submission) - printed on 03.08.2001 11:09:23 AM

III-2	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	TERADA, Seiji
III-2-5	Address:	3-23-6, Kitayamadai, Nishi-ku Kobe-shi, Hyogo 651-2215 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b> The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	SATO, Kazuo
IV-1-2	Address:	Kyowa Patent & Law Office, Room 323, Fuji Bldg., 2-3, Marunouchi 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-3211-2321
IV-1-4	Facsimile No.	03-3211-1386
IV-1-5	e-mail	kyowa@magical3.egg.or.jp
IV-2	<b>Additional agent(s)</b>	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	ONODERA, Katsuumi; NAKAMURA, Yukitaka
V	<b>Designation of States</b>	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except TR)
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	US
V-5	<b>Precautionary Designation Statement</b> In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

Draft (NOT for submission) - printed on 03.08.2001 11:05:13 AM

V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE	
VI-1	Priority claim of earlier national application		
VI-1-1	Filing date	04 February 1999 (04.02.1999)	
VI-1-2	Number	11-27008	
VI-1-3	Country	JP	
VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	15 February 1999 (15.02.1999)	
VI-2-2	Number	11-35358	
VI-2-3	Country	JP	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4	-
VIII-2	Description	31	-
VIII-3	Claims	3	-
VIII-4	Abstract	1	-
VIII-5	Drawings	14	-
VIII-7	TOTAL	53	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
IX	Signature of applicant or agent		
IX-1	Name (LAST, First)		
IX-2	Capacity		

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

**PCT REQUEST**

120709-547

Draft (NOT for submission) - printed on 03.08.2001 11:05:13 AM

**FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY**

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/04, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-265223, A (Tayca Corp.), 6 October, 1998 (06. 10. 98), Claims ; Par. Nos. [0017], [0018] ; Examples (Family: none)	1-7
X	JP, 06-293519, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 21 October, 1994 (21. 10. 94), Claims ; Par. Nos. [0007], [0011] to [0019] ; Examples & EP, 581216, A & AU, 9342168, A & CA, 2101360, A & TW, 265355, A & DE, 69307208, E & ES, 2096152, T3 & CN, 1093060, A & SG, 42893, A	8-11, 13, 14
X	JP, 63-017221, A (Taki Chemical Co., Ltd.), 25 January, 1988 (25. 01. 88), Claims ; page 2, lower right column, line 13 to upper right column, line 6 ; page 3, lower right column, lines 4 to 8, 15 to 18 ; Examples (Family: none)	9-11, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 1999 (16. 09. 99)Date of mailing of the international search report  
12 October, 1999 (12. 10. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-229139, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 26 September, 1988 (26. 09. 88), Claims ; Examples & US, 5403513, A & KR, 9603239, A	8-14
A	JP, 11-029759, A (Teikoku Chemical Industries Co., Ltd.), 2 February, 1999 (02. 02. 99), Claims ; Par. No. [0012] ; Examples (Family: none)	15-19
A	JP, 60-065708, A (Toshiba Corp.), 15 April, 1985 (15. 04. 85), Claims ; Examples (Family: none)	15-19

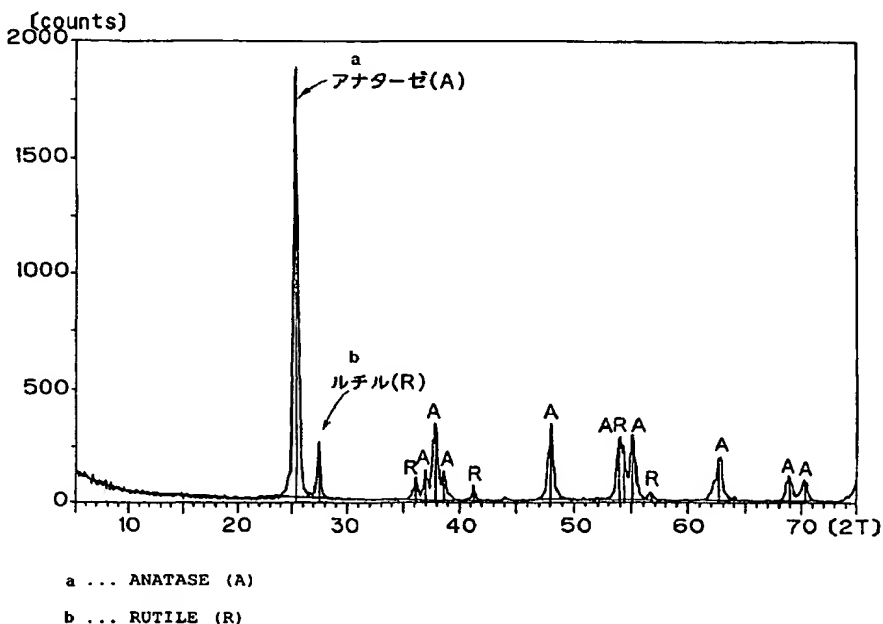
<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C01G 23/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/46153</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年8月10日(10.08.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/03528  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年6月30日(30.06.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平11/27008 1999年2月4日(04.02.99) JP 特願平11/35358 1999年2月15日(15.02.99) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒650-8670 兵庫県神戸市中央区東川崎町三丁目1番1号 Hyogo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 井村達哉(IMURA, Tatsuya)[JP/JP] 〒558-0041 大阪府大阪市住吉区南住吉3-9-8 Osaka, (JP) 寺田誠二(TERADA, Seiji)[JP/JP] 〒651-2215 兵庫県神戸市西区北山台3-23-6 Hyogo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書

**(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANATASE TYPE TITANIUM DIOXIDE AND TITANIUM DIOXIDE COATING MATERIAL**

**(54) 発明の名称** アナターゼ型酸化チタンおよび酸化チタンコーティング用材料の製造方法

**(57) Abstract**

A method for producing an anatase type titanium dioxide powder which comprises subjecting a titania sol, a titania gel or a titania sol-gel mixture to a heat treatment and simultaneously to a pressure treatment in a closed vessel, and subsequently drying the resulting product; and a method for producing an anatase type titanium dioxide slurry which comprises subjecting a titania sol, a titania gel or a titania sol-gel mixture to a heat treatment and simultaneously to a pressure treatment in a closed vessel, and subsequently agitating the resulting product to provide a dispersion. This method can be used for producing an anatase type titanium dioxide powder which exhibits high photocatalytic activity and has a large specific surface area, and an anatase type titanium dioxide slurry which has high storage stability and high dispersibility in a process operated at a relatively low temperature and having a small number of steps. A slurry thus obtained can be used as a coating material having photocatalytic activity which can be coated on a material having poor heat resistance.



本発明は、比較的低温下で、しかも少ない工程数で、光触媒活性が高く比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粉末、貯蔵安定性・分散性の高いアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造する方法を提供するものであり、得られたスラリーは、光触媒活性を持つコーティング材として、耐熱性の弱い材質にもコーティングが可能である。

本発明の方法においては、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン粉末を得る。また、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、分散・攪拌して、アナターゼ型酸化チタンスラリーを得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

アナターゼ型酸化チタンおよび酸化チタン  
コーティング用材料の製造方法技 術 分 野

本発明は、有害物質の除去、悪臭物質の消臭分解、防汚、滅菌などの環境浄化材等として用いられる光触媒の一つとして、特に光触媒活性の大きいアナターゼ型酸化チタンの製造方法、詳しくは、光触媒活性が高く比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法、及びこのアナターゼ型酸化チタン粉末を含有する安定性・分散性に優れたアナターゼ型酸化チタンスラリーの製造方法に関するものである。

さらに本発明は、有害物質の除去、悪臭物質の消臭分解、防汚、滅菌などの環境浄化材等として用いられる光触媒の一つである酸化チタンのコート材を製造する方法、詳しくは、特に光触媒活性の大きいアナターゼ型酸化チタンを低温でコートする場合に、光触媒機能を長期間に渡り維持可能であり、しかも、コートした部材への密着性を高強度で長期間維持することができ、透明性に優れることにより部材の表面外観を損ねることがない、密着強度を向上させるバインダーも製造することができる酸化チタンコート材の製造方法に関するものである。

背 景 技 術

光触媒は、紫外線が表面に照射されたときに発生するラジカル物質（ヒドロキシラジカル、スーパーオキシドアニオン等）により、有害物質（ベンゼン、ダイオキシン、揮発性有機化合物等）の除去、悪臭物質（悪臭防止法で規制されている物質）の消臭分解、防汚、滅菌などの機能を持つ物質である。

近年、この光触媒を表面にコートすることにより、上記の機能を利用する展開が図られており、多くの酸化物が光触媒として利用可能であるが、酸化チタンが光触媒の一つとして利用されることが多く、中でもアナターゼ型の酸化チタンが機能性及び安全性の両面で優れている。

すなわち、酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3種

類の結晶体とアモルファス体（無定形）とがあるが、光触媒活性が一番大きい酸化チタンはアナターゼ型である。

アナターゼ型酸化チタン粉末を得る方法として気相法と液相法がある。以下、それぞれの方法について従来の技術を説明する。

気相法で作製された代表的なアナターゼ型酸化チタンとして、Degussa P-25（日本アエロジル株式会社製）があるが、酸素雰囲気下、 $1000^{\circ}\text{C}$ の高温で塩化チタンを加水分解することにより、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ （BET法）の酸化チタン粉末を製造するものである。

また、CVD（化学気相蒸着）法により、炉内温度が $600^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ の範囲にて調製が行われ、アナターゼ型酸化チタンが得られるとの報告がある（化学工学論文集第16巻第3号第584頁～第587頁、1990年5月発行）。

液相法によりアナターゼ型酸化チタンを得る方法では、ゾルーゲル法、HyCOM法（Hydrothermal Crystallization in Organic Media）、及び硫酸法が提案されている。

ゾルーゲル法での酸化チタンは、シリカを得ることと同様の操作によりアルコキシドから得られ、加水分解で水酸化チタンを得る工程と、加熱により水酸化チタンを重縮合させ酸化チタンとする焼結工程の2工程が必要である。また、いずれの工程も常圧下で行われるものである。（ゾルーゲル法については、例えば、「ゾルーゲル法の科学、第8頁～第15頁、1988年7月発行、アグネ承風社」参照）

アナターゼ型の酸化チタンをゾルーゲル法で得る場合、上記のように焼結工程が必須であり、焼結のための加熱温度は $300^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ の範囲内とする必要がある。特定範囲の温度での加熱処理が必要な理由は、加熱処理を $300^{\circ}\text{C}$ 未満とした場合、得られる酸化チタンはアモルファスのままであり、一方、 $700^{\circ}\text{C}$ を超える温度で加熱処理した場合、アナターゼ型の酸化チタンが光触媒機能の低いルチル型へ結晶転移するからである。

HyCOM法は、アルコキシドの加水分解に必要な水分として、ガス中の水分または別の水貯槽から生ずる蒸気状の水分を、圧力（ $10\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ ）を加えてチタンアルコキシドを溶解させた溶媒に供給することにより、酸化チタンを

得ている。この場合、アルコキシドを溶解させた溶媒と水は装置内において別々に配置している。つまり、原料中には水分が存在しない。

HyCOM法で酸化チタンを得る場合、900℃の焼成後でもアナターゼ型であって、さらに比表面積を40m<sup>2</sup>/gに維持するなど耐熱性に優れたアナターゼ型酸化チタンが得られている(J. Mater. Sci. Lett., 15, 197 (1996))。

また、硫酸法は、特開平7-171408号公報に記載されているように、硫酸チタンを加熱・加水分解して得た酸性チタンゾルに水酸化ナトリウムを加え、pH7に調節した後、濾過、洗浄を行って結晶を得ている。ついで、得られた酸化チタン湿ケーキに水を加えて、酸化チタンスラリーを調製し、さらに水酸化ナトリウムを加えて、pHを7とした後、オートクレーブで150℃、3時間の水熱処理を行っている。その後、水熱処理後のスラリーに硝酸を加え、pH7に調節した後、濾過、水洗、乾燥(110℃、3時間)を実施し、酸化チタンを得ている。

つぎに、酸化チタンの含有液及びスラリーの製造方法について、従来の技術を述べる。

特開平8-99041号公報に記載があるように、チタンのアルコキシドとアルコールアミン類などから調製されたチタニアゾルにポリエチレングリコールまたはエチレンオキサイドを添加し、基板にコーティングした後、室温から徐々に600~700℃の温度まで加熱することにより、アナターゼ型の酸化チタン薄膜を得ている。上記公報には、焼成温度としては、600℃から700℃が好ましいとの記述があり、アナターゼ型酸化チタンを得るためには、焼結工程が必須である。

特開平8-277147号公報にも、ゾルーゲル法により調製したコート材の提案があるが、350℃での焼成工程がある。特開平8-21557号公報にも、硫酸チタニルを加水分解して得た酸化チタンゾルを水で希釈したものをコート材とするとの提案があるが、これも300℃での大気中での焼成処理を行っている。

特開平8-257360号公報には、前もって調製したアナターゼ型酸化チタン粉末(P-25、日本アエロジル株式会社製)を微細セルロースとともに水中

に分散させ、ついで、凝集材としてポリ塩化アルミニウムを添加し、スラリー材を調製している。

また、粉末状のアナターゼ型酸化チタンを水中へ分散させる技術では、例えば、イルメナイトを原料として、硫酸法により得たメタチタン酸に硝酸を加えたものに酸化チタンを分散させ、コート材としての分散・貯槽安定性を向上させるものが報告されている（工業材料 Vol. 45、No. 10、p 48（1997））。

気相法によりアナターゼ型酸化チタン粉末を得る場合、上記のいずれの方法でも、アナターゼ型酸化チタンを調製する際に、反応雰囲気を高温（気相法では、通常800℃以上）とすることや、原料として反応性の高い塩化チタンを使用することのために、特別な装置が必要となる等の欠点がある。なお、前述した気相法によるアナターゼ型酸化チタンの製造方法は乾式法であり、液相法による本願発明のアナターゼ型酸化チタンの製造方法とは全く異なる技術である。

また、アナターゼ型酸化チタン粉末をゾルーゲル法で得る場合でも、前述のように焼結工程が必須であり、300℃以上の加熱処理が必要である。

Hy COM法では、前述のように耐熱性に優れたアナターゼ型酸化チタンが得られるが、調製に特別な装置が必要となる欠点がある。なお、Hy COM法では、アルコキシドを溶解させた溶媒と水とが装置内で別々に配置されており、原料中に水分は存在しないが、本願発明では、予め原料であるチタンアルコキシドに水分を添加し、水酸化チタンへの加水分解反応を実施しており、両者は操作方法などが全く異なる技術である。

また、硫酸法によりアナターゼ型酸化チタンを粉末で得る場合、工程数が多く、操作等が非常に複雑である。

また、アナターゼ型酸化チタン含有スラリーについて、加水分解にて調製したコート材、すなわち、スラリーでは、最終的にアナターゼ型酸化チタンを得るために、300℃以上での熱処理工程が必要である。しかし、これでは耐熱性の弱い母材にコートすることができず、使用できる母材が制限されてしまう。

また、コート材を調製する際、粉末状のアナターゼ型酸化チタンを溶媒に分散させることを実施しても、酸化チタン粒子の凝集が起り、微粒子光触媒の持つ活性を維持できない。そして、コート材としては、アナターゼ型酸化チタンの溶



液中への分散が均一でなく、酸化チタン粒子は時間の経過とともに、溶液下部に沈降するなど貯蔵安定性に問題がある。なお、前述したような、イルメナイトを原料として、硫酸法により得たメタチタン酸に硝酸を加えたものに酸化チタンを分散させる技術でも、上記と同様に粒子の凝集などの問題がある。

また、密着性の向上を目的に酸化チタン以外の第3成分を添加する技術及びプレコート層を作成する技術も知られている。

たとえば、特開平8-131834号公報では、基材表面にアクリル樹脂等の熱可塑性バインダーやフッ素樹脂、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂等の熱硬化性樹脂を形成させるとの記述がある。

また、フッ素樹脂の一つであるPTFEをバインダーとして使用方法が提案されている（「光触媒の世界」、工業技術調査会編、1998年4月発行）。

また、光触媒による分解がないシリカを基材にプレコートし、その後に酸化チタン層をコートすることにより、密着強度を改善させる方法が提案されている。

このように、部材との密着強度を確保するバインダーとしては、これまでにシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）等のセラミックスやポリメチルメタアクリレート（PMMA）等のポリマーを添加することが行われている。

しかしながら、アナターゼ型酸化チタンを部材表面に高強度で密着させる場合、上記の特開平8-99041号公報や特開平8-277147号公報に記載されているように、300℃以上の高温で処理する必要があり、耐熱性の低い部材には酸化チタンコーティングができないという問題がある。

また、酸化チタンの密着性を向上させるために使用している従来のバインダーでは以下の問題がある。

上記の特開平8-131834号公報に記載されているように、有機物を混合する場合は、光触媒により有機物の分解が起こり密着強度が維持できないので、長期の光触媒機能維持に限界がある。同様に、ポリメチルメタアクリレート

（PMMA）等のポリマーでは、光触媒機能によりPMMAの分解が起こるので、密着強度の維持に限界がある。

シリカの場合、密着強度は維持できるが別材料が必要であり、このため光触媒機能の低下が起こる。

また、特開平10-67516号公報記載の技術は、チタン溶液と塩基性溶液から水酸化チタン沈殿物を作成し、その後に過酸化水素水を添加して、さらに80℃以上の熱処理を行うものであるが、本願発明では、有機溶剤を使用していること、沈殿物を回収する工程がないこと、オゾン処理を約25℃下で実施していることから、上記公報記載の技術とは全く異なるものである。

また、従来の技術では、上記公報に記載されるように、コート工程が2工程であり複雑である。

### 発明の開示

#### 第1の発明

第1の本発明の目的は、チタニアゾル、チタニアゲルまたはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理して、圧力の効果をハイブリッド化することにより、加熱処理温度が250℃以下の低温で、しかも、少ない工程数で簡易に、光触媒活性が高く比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粉末を製造できる方法を提供することにある。

また、第1の本発明の目的は、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理して得られたアナターゼ型酸化チタンを、チタニアゾル、チタニアゲルまたはチタニアゾル・ゲル混合体の調製に使用した溶媒中で超音波分散、攪拌などを行うことにより、室温下で、きわめて安定な、酸化チタン粒子の沈降のない、耐熱性の弱い材質表面にもコーティング可能なアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造できる方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、第1の本発明に係るアナターゼ型酸化チタンの製造方法は、 $C_nH_{2n+1}O-H$ の構造式で示されるアルコール類を溶媒として含有させたチタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン粉末を得るように構成されている。

また、本発明のアナターゼ型酸化チタンの製造方法は、 $C_nH_{2n+1}OH$ の構造式で示されるアルコール類を溶媒として含有させたチタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、超音波により分散させるかまたは攪拌して、アナターゼ型

酸化チタンスラリーを得ることを特徴としている。上記のように、攪拌操作としては、超音波での分散の他に、機械的な攪拌などを実施することも勿論可能である。

これらの場合、チタニアゾルまたはチタニアゲルを製造する出発原料としては、一例として、金属有機化合物である金属アルコキシド、しゅう酸チタン、金属無機化合物として硝酸チタン、四塩化チタンを用いることができる。金属アルコキシドとしては、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等が挙げられる。

上記の本発明の方法において、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて80～250℃の範囲の温度で加熱処理することが好ましい。

密閉容器内を加熱する温度としては、原料を溶解させた溶媒（溶剤）を気化する必要があるので、上記のように、80～250℃で処理する必要がある。加熱温度が80℃未満での処理では、溶剤をすべて蒸発させるのに多大な時間を要するので十分に加圧ができず、また、加圧しながら相当な長時間処理してもアナターゼ型の酸化チタンはあまり得られず、実用的でない。一方、250℃を超える温度での処理では、密閉容器や使用するシール材など特殊な構造・設備が必要となる。

また、上記の本発明の方法において、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて1.5～350 atmA、望ましくは、5～60 atmAの範囲の圧力で加圧処理することが好ましい。

密閉容器内での処理圧力は、上記のように、下限値が1.5 atmA、望ましくは、5 atmAであり、上限値が350 atmA、望ましくは、60 atmAである。密閉容器内の圧力が上記の下限値未満の場合は、製造したアナターゼ型酸化チタンスラリーの分散性が悪くなり、一方、密閉容器内の圧力が上記の上限値を超える場合は、加圧のために余分な機器や設備が必要となる。

また、上記の本発明の方法において、密閉容器内を加熱することにより、チタニアゾル溶液、チタニアゾル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に含まれる溶媒（溶剤）を蒸発させ、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内を加圧することが好ま

しい。この場合、密閉容器内の圧力は、密閉容器の容積と溶剂量により制御することができ、これにより、上述した範囲内の処理圧力とすることが可能である。

また、密閉容器内に加圧された不活性ガスを導入することにより、密閉容器内の圧力を制御することもできる。

上記のように、本発明の方法においては、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、 $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で示されるアルコール類を溶媒として含有させる。

原料を溶解させる溶媒としては、チタニアゾルやチタニアゲルを溶解させる溶媒であればいずれの溶媒でもよいが、特に、 $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で表されるアルコール類を使用する。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール等を使用することが望ましい。

また、これらの本発明の方法において、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、酸性物質、アルカリ性物質、有機高分子及び無機物質の少なくともいずれかを添加することが好ましい。

チタニアゾル等の原料には、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、シリカなどの無機物、ポリメタクリル酸樹脂、フッ素樹脂、芳香族系有機高分子などを添加することができる。

## 第2の発明

上記第1の発明では、たとえば、チタンイソプロポキシドを有機溶剤であるイソプロピルアルコール中で少量の水を添加することで調製したチタニアゾルを密閉容器内で加熱処理することにより、イソプロピルアルコールを蒸発させ、蒸気圧を熱とともに利用したアナターゼ型酸化チタンへの結晶化の促進を行っている。この場合、得られた酸化チタンスラリーは多量のイソプロピルアルコールを含有している。

また、特開平9-71418号公報には、チタン溶液とアンモニア等の塩基性溶液から水酸化チタン沈殿物をまず作成し、その後に過酸化水素水を添加して、

さらに80℃以上の熱処理によりアナターゼ型酸化チタンの結晶を行う技術が開発されており、オートクレープ処理についての記載はあるが、詳細な処理条件などの記載は全くない。本発明は、一例として、原料に金属アルコキシドを使用しており、これを過酸化水素水と混合した場合、沈殿物を形成することなく加水分解と溶解を同時に行っており、さらに、反応液を密閉下で、120～270℃、望ましくは150～240℃の温度にて加熱処理することで、酸化チタンの結晶化を短時間で効率的に行う技術であり、上記公報記載の技術とは実質的に異なるものである。

また、溶媒として有機溶剤を用いて調製したチタニアゾル等を使用する上記第1の発明の場合は耐有機溶剤性の低い部材へのコーティング特性が必ずしも充分ではない。さらに、有機溶剤ではこれに不溶の金属塩が多いために、チタニアゾル等に適当な金属塩を添加することができないという問題がある。

したがって、第2の本発明の目的は、有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル、チタニアゲル及びチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理することにより、加熱処理温度が270℃以下、望ましくは240℃以下の低温で、乾燥時に有機溶剤を発生させることなく、しかも、少ない工程数で簡易に、光触媒活性が高く比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粉末及び水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造できる方法を提供することにある。

また、第2の本発明の目的は、チタンアルコキシドを過酸化水素水やオゾン水に含まれる水で加水分解してアモルファス状の酸化チタンを生成すると同時に、生成したアモルファス状の酸化チタンを瞬時に過酸化水素水中やオゾン水中に溶解させる工程と、得られた水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理する工程により、光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタンを主成分とする粉末及びこれを含有する水系の酸化チタンスラリーを製造する方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、第2の本発明に係るアナターゼ型酸化チタンの製造方法は、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、

ついで、乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン粉末を得るように構成されている。

また、本発明のアナターゼ型酸化チタンの製造方法は、有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器用で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、攪拌するかまたは超音波により分散させて、水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーを得ることを特徴としている。上記のように、攪拌操作としては、機械的な攪拌や超音波での分散などを実施することができる。

上記の本発明の方法において、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて120～270℃、望ましくは150～240℃の範囲の温度で加熱処理することが好ましい。

密閉容器内を加熱する温度としては、原料を溶解させた溶媒（水）を密閉容器内で気化させる必要があるので、上記のように、120～270℃、望ましくは150～240℃で処理する必要がある。加熱温度が下限値未満での処理では、水の蒸発が十分でなく十分な加圧ができないので、アナターゼ型への結晶化は促進できない。一方、上限値を超える温度での処理では、結晶化が進行し過ぎて粒径の大きな酸化チタンが形成され、水への分散性が悪くなる。

また、上記の本発明の方法において、密閉容器内を加熱することにより、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に含まれる溶媒を蒸発させ、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内を1.5～33atmAの範囲の圧力で加圧することが好ましい。

密閉容器内の圧力は、密閉容器の容積と溶媒量により制御することができ、これにより、上述した範囲内の処理圧力とすることが可能である。処理圧力としては、上記のように、1.5～33atmAの範囲とする必要がある。密閉容器内の圧力が下限値未満の場合は、アナターゼ型への結晶化に長時間を要する。一方、密閉容器内の圧力が上限値を超える場合は、密閉容器や使用するシール材など特殊な構造・設備が必要となり、また、加圧のために余分な機器や設備が必要となる。

また、密閉容器内に加圧された不活性ガスを導入することにより、密閉容器内

の圧力を制御することもできる。

また、これらの本発明の方法において、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を製造する出発原料としてチタンアルコキシドを用い、チタンアルコキシドを過酸化水素水及びオゾン水のいずれかの中の水で加水分解すると同時に過酸化水素水及びオゾン水のいずれかの中に溶解させて、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を得ることが好ましい。

上記のように、チタニアゾルまたはチタニアゲルを製造する出発原料としては、一例として、金属有機化合物であるチタンアルコキシドを用いることができる。チタンアルコキシドとしては、例えば、チタンテトラトメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタン $n$ -プロポキシド、チタンテトラ $n$ -ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンメトキシプロポキサイド、チタンジクロライドジエトキサイド等が挙げられる。

また、原料を溶解させ、加水分解させる水系溶媒としては、過酸化物を含む水であればいずれの溶媒でもよいが、特に、過酸化水素水やオゾン水が望ましい。

また、これらの本発明の方法において、有機溶剤を含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、水に可溶な金属塩、酸性物質、アルカリ性物質、有機高分子、無機物質及びチタン以外の金属アルコキシドの少なくともいずれかを添加することが好ましい。

チタニアゾル等の原料へは、水に可溶な金属塩を単成分または複成分添加することができる。金属塩としては、酢酸塩、硝酸塩、しょう酸塩、硫酸塩、塩化物が挙げられる。そして、含有する金属としては、白金、金、銀、銅、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、セレン、ジルコニウム、モリブデン、パラジウム、スズ、ハフニウム、タングステン等が挙げられる。

また、チタニアゾル等の原料には、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、シリカなどの無機物、ポリメタクリル酸樹脂、フッ素樹脂、芳香族系有機高分子などの有機高分子や、チタン以外の金属アルコキシドを添加することもできる。他の金属アルコキ

シドとしては、Al、Sb、Ba、Bi、B、Ca、Ce、Cs、Cr、Cu、Ga、Hf、Fe、Li、Lu、Mg、Mo、Nb、Ni、Pd、Pt、Rh、Sm、Si、Ag、W、V、Y、Zn、Zr等を含むものが挙げられる。また、含有する金属が単独及び複数含まれる金属アルコキシドでもよい。

また、本技術については、酸化チタンの製造において限定されることなく、酸化亜鉛等の光触媒の製造にも利用可能である。

### 第3の発明

第3の本発明の目的は、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理した液等を酸化チタンのコート材に使用することにより、優れた光触媒機能を有する酸化チタンを低温下でコートすることができ、しかも、コートした部材への密着性を高強度で長期間維持することができ、透明性に優れることにより部材の表面外観を損ねることがない酸化チタンコート材の製造方法を提供することにある。また、第3の本発明の目的は、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理した液と、チタニア粉末、チタニアスラリーとを混合することで、光触媒活性が高いものの密着強度が低い材料に対して長期間にわたり密着性を維持することができるバインダーを製造することができる酸化チタンコート材の製造方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、第3の本発明に係る酸化チタンコート材の製造方法は、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理して酸化チタンコート材を得るように構成されている。

また、本発明の酸化チタンコート材の製造方法は、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理し、チタニア粉末、チタニアスラリー（酸化チタン粉末、酸化チタンスラリー及びこれらの混合体の少なくともいずれか）と混合することで、酸化チタンコート材を得ることを特徴としている。

これらの場合、チタニアゾルまたはチタニアゲルを製造する出発原料としては、一例として、金属有機化合物であるチタンアルコキシド、しゅう酸チタン、金属無機化合物として硝酸チタン、四塩化チタンを用いることができる。チタンアル



## 13

コキシドとしては、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタン- $n$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンジクロライドジエトキシド等が挙げられる。

また、これらの本発明の方法において、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、水、有機溶媒またはこれらの混合物、望ましくはアルコール類を溶媒として含有させることが好ましい。

原料を溶解させる溶媒としては、チタニアゾルやチタニアゲルを溶解させる溶媒であればいずれの有機溶媒及び水でもよい。有機溶媒としては、アルコール類、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、フェノール類、エーテル類、エステル類、窒素化合物がある。有機溶剤としては、具体的に、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン、シクロヘキサン、四塩化炭素、フェノール、クレゾール、ジエチルエーテル、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ピリジン等が挙げられるが、特に、 $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で表されるフルコール類を使用することが望ましい。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール等が挙げられる。

また、上記の本発明の方法において、オゾン処理した後の酸化チタンコート材の原料を、有機溶剤、望ましくはアルコール類を用いて希釈して使用することができる。希釈に用いるアルコール類としては、 $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で示されるアルコール類、特にイソプロピルアルコールが望ましい。なお、アルコール類以外の他の有機溶媒及び複数の有機溶媒の混合液を用いて希釈することも可能である。オゾン処理したコート材をアルコール等で希釈するのは、コート材の濃度改良のためとゲル化の抑制効果があるからである。

また、これらの本発明の方法において、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、酸性物質、アルカリ性物質、界面活性剤及びチタン以外の金属アルコキシドの少なくともいずれかを添加することが好ましい。

このように、チタニアゾル等の原料には、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸な

どの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、界面活性剤及びチタン以外の金属アルコキシドを添加することができる。

他の金属アルコキシドとしては、Al、Sb、Ba、Bi、B、Ca、Ce、Cs、Cr、Cu、Ga、Hf、Fe、Li、Lu、Mg、Mo、Nb、Ni、Pd、Pt、Rh、Sm、Si、Ag、W、V、Y、Zn、Zr等を含むものが挙げられる。また、含有する金属が単独及び複数含まれる金属アルコキシドでもよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例において、酸化チタン（P-25）のX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図2は、本発明の実施例A1における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図3は、比較例A1における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図4は、比較例A1における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図5は、本発明の実施例A2における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図6は、実施例A3において、得られたコーティング材のアセトアルデヒドの分解特性を試験した結果を示すグラフである。

図7は、本発明の実施例B1における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果及び解析データを示す線図である。

図8は、本発明の実施例B1における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図9は、実施例B1において、得られたコーティング材のアセトアルデヒドの分解特性を試験した結果を示すグラフである。

図10は、本発明の実施例B2における酸化チタンのX線回折（XRD）による結晶構造の分析結果を示す線図である。

図11は、本発明の実施例B3における酸化チタンのX線回折（XRD）によ

る結晶構造の分析結果を示す線図である。

図12は、本発明の実施例C1において得られたコート材のアセトアルデヒドの分解特性を試験した結果を示すグラフである。

図13は、本発明の実施例C2において得られたコート材のアセトアルデヒドの分解特性を試験した結果を示すグラフである。

図14は、比較例C1におけるアセトアルデヒドの分解特性を試験結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 第1の発明

第1の本発明の実施の形態について説明する。本実施の形態では、一例として、チタニアゾルを原料とし、チタニアゾルを溶解させる溶媒として

$C_nH_{2n+1}OH$ の構造式で表されるアルコール類を用いる場合を説明しているが、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を原料として用いることも勿論可能であり、また、チタニアゾルやチタニアゲルを溶解させる溶媒であれば、他の溶媒を使用することも勿論可能である。

チタニアゾルを製造する出発原料としては、例えば、金属有機化合物である金属アルコキシド、しょう酸チタン、金属無機化合物として硝酸チタン、四塩化チタンを用いることができる。金属アルコキシドとしては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等がある。

また、出発原料またはチタニアゾルを溶解させる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノールなどがある。

上記の原料（例えば、金属アルコキシド等）と溶媒（溶剤）とからチタニアゾル溶液を調製し、得られたチタニアゾル溶液を密閉容器に入れて、80～250℃の範囲の温度で加熱処理する。なお、チタニアゾルの調製時には、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、シリカなどの無機物、ポリメタクリル酸樹脂、フッ素樹脂、芳香族

系有機高分子などを添加する。

密閉容器内で加熱保持することにより、チタニアゾル溶液の調製に使用した溶媒（溶剤）が蒸発して、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内が加圧される。密閉容器内での処理圧力は、下限値が1.5 atmA、望ましくは、5 atmAとなり、上限値が350 atmA、望ましくは、60 atmAとなるように調節する。この場合、密閉容器の容積と溶剤量により圧力を制御することができる。また、加熱処理時に、密閉容器内に窒素ガス等の不活性ガスを導入して、密閉容器内の圧力を上記範囲内に制御することも可能である。

上記のチタニアゾル調製工程及び加熱処理工程の2工程により、アナターゼ型酸化チタンを含有する液が得られる。このとき、アナターゼ型酸化チタンの微粒子は溶剤（溶媒）中の下部に沈降しており、溶剤を100℃程度の温度で蒸発乾燥させることにより、高い光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタン粉末が得られる。この場合、上記処理後の溶剤は、ほとんどロスなく回収できる。得られたアナターゼ型酸化チタン粉末の比表面積は50～100 m<sup>2</sup>/gであり、高い比表面積を保有している。なお、比表面積を測定する方法としては、例えば、BET法等が挙げられる。

また、アナターゼ型酸化チタンの微粒子が溶剤（溶媒）下部に一部沈降しているので、超音波処理で分散させることにより、沈降していた酸化チタン粒子が溶液中に分散し、室温下で、きわめて安定な、酸化チタン粒子の沈降のないアナターゼ型酸化チタンスラリーが得られる。このように、チタニアゾルの調製に使用した溶剤に酸化チタン粒子をそのまま分散させることができる。攪拌操作としては、超音波での分散の他に、機械的な攪拌などを実施することが可能である。得られたアナターゼ型酸化チタンスラリーは、優れた光触媒活性を持つコーティング材として、100℃程度の温度でコーティング可能である。

## 第2の発明

第2の本発明の実施の形態について説明する。本実施の形態では、一例として、チタニアゾル水溶液を得る出発原料としてチタンアルコキシドを用い、原料を溶解させ加水分解させる溶媒として過酸化水素水を用いる場合を説明しているが、原料及び溶媒はこれらに限定されるものではない。なお、チタンアルコキシドと

しては、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタニソプロポキシド、チタン- $n$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンメトキシプロポキサイド、チタンジクロライドジエトキサイド等が挙げられる。また、溶媒としては、過酸化水素水を含む水であればいずれの溶媒でもよいが、過酸化水素水の他にオゾン水等を好ましくは用いることができる。

まず、チタンアルコキシドを過酸化水素水（例えば、濃度30wt%）中に含まれる水で加水分解し、アモルファス状の酸化チタンを生成すると同時に、生成したアモルファス状の酸化チタンを瞬時に過酸化水素水中に溶解させて、チタニアゾル水溶液を調製する。なお、チタニアゾルの調製時には、水に可溶性金属塩を単成分または複成分添加することができる。金属塩としては、酢酸塩、硝酸塩、しょう酸塩、硫酸塩、塩化物が挙げられ、含有する金属としては、白金、金、銀、銅、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、セレン、ジルコニウム、モリブデン、パラジウム、スズ、ハフニウム、タングステン等がある。また、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、シリカなどの無機物、ポリメタクリル酸樹脂、フッ素樹脂、芳香族系有機高分子などの有機高分子や、チタン以外の金属アルコキシドを添加することもできる。他の金属アルコキシドについては、チタンアルコキシドを過酸化水素水中に含まれる水で加水分解したように同時または別々に加水分解することも可能である。

つぎに、得られた水系のチタニアゾル水溶液を密閉容器内にて加熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンを含有する液が得られ、この液から光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタンを主成分とする粉末及びこれを含有する水系の酸化チタンスラリーを製造する。密閉容器内を加熱する温度としては、原料を溶解させた溶媒（水）を密閉容器内で気化させる必要があるため、上述したように、120～270℃、望ましくは150～240℃で処理する必要がある。密閉容器内で加熱保持することにより、チタニアゾル水溶液の調製に使用した溶媒が蒸発して、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内が加圧される。この場合、密

閉容器内の圧力は、密閉容器の容積と溶媒量により制御することができ、これにより、上述した1.5～33atmAの範囲に制御することができる。また、加熱処理時に、密閉容器内に窒素ガス等の不活性ガスを導入して、密閉容器内の圧力を上記範囲内に制御することも可能である。

上記のチタニアゾル調製工程及び加熱処理工程の2工程により、アナターゼ型酸化チタンを製造することが可能である。また、加熱処理温度が270℃以下、望ましくは240℃以下で、アナターゼ型酸化チタン粉末及びこれを含有する水系のスラリーを製造することができる。

この場合、粉末状のアナターゼ型酸化チタンを得るためには、アナターゼ型酸化チタンを含有する液において、水を100℃程度の温度で蒸発乾燥させることにより、高い光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタン粉末を製造することができる。処理液は有機溶剤を含まないので、乾燥時に有機溶剤の蒸気が発生することはない。得られたアナターゼ型酸化チタン粉末の比表面積は50～100m<sup>2</sup>/gであり、高い比表面積を保有している。なお、比表面積を測定する方法としては、例えば、BET法等が挙げられる。

また、処理後のアナターゼ型酸化チタンの微粒子は溶媒中の下部に一部沈降しており、チタニアゾルの調製に使用した溶媒中で攪拌（超音波での分散も可）することにより、室温下で、きわめて安定な、酸化チタン粒子の沈降のない水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造することができる。このように、チタニアゾルの調製に使用した溶媒に酸化チタン粒子をそのまま分散させることができる。得られた水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーは、優れた光触媒活性を持つコーティング材として、-200℃以下、具体的には100℃程度の温度でコーティング可能である。分散液が水であることから、乾燥工程で有機溶剤が発生させることなくコーティングが可能である。

### 第3の発明

第3の本発明の実施の形態について説明する。本実施の形態では、一例として、チタニアゾルを原料とし、チタニアゾルを溶解させる溶媒としてC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OHの構造式で表されるアルコール類を用いる場合を説明しているが、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を原料として用いることも勿論可能であり、

また、チタニアゾルやチタニアゲルを溶解させる溶媒であれば、他の有機溶媒及び水を使用することも勿論可能である

チタニアゾルを製造する出発原料としては、例えば、金属有機化合物であるチタンアルコキシド、しゅう酸チタン、金属無機化合物として硝酸チタン、四塩化チタンを用いることができる。チタンアルコキシドとしては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタン-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンメトキシプロポキサイド、チタンジクロライドジエトキサイド等がある。

また、出発原料またはチタニアゾルを溶解させる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノールなどがある。

上記の原料のうち、例えば、チタンアルコキシドを加水分解した水酸化チタンをオゾンガスにより処理した液をアナターゼ型酸化チタンのコート材に使用することにより、低温下でコートでき、しかも、密着性及び透明性に優れる酸化チタンのコート材が製造できる。

チタニアゾルへ流通させるオゾンガスの製造法としては、酸素ガスまたは清浄な空気の無声放電により製造する方法、水や低温で希硫酸を電解する方法、液体酸素を加熱する方法、紫外線を空気にあてたりする方法等があるが、いずれの方法でもよい。

オゾンガスを流通させるときのチタニアゾルの温度は25℃程度でよいが、加熱、冷却を行ってもよい。

また、チタニアゾルには、必要に応じて、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などのアルカリ性物質や、界面活性剤及びチタン以外の金属アルコキシドを添加することもできる。他の金属アルコキシドについては、チタンアルコキシドを加水分解したように同時にまたは別々に加水分解することも可能である。

オゾン処理を実施した液は、そのままコートして光触媒として利用することができ、また、アナターゼ型酸化チタン粉末または／及びアナターゼ型酸化チタン

を分散させたスラリーと混合して触媒活性を増大させることもできる。このように、オゾン処理を実施した液は、そのまま光触媒として利用可能である上に、予め調製したアナターゼ型酸化チタンの粉末やスラリーとの混合により活性増大が可能である。

活性増大のために別途加えるアナターゼ型酸化チタンスラリーは、例えば、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を密閉容器内で80～250℃の範囲（望ましくは、240℃以下）の温度で加熱処理して製造する。具体的な一例としては、チタンイソプロポキシドをイソプロピルアルコール中で少量の水を添加することで調製したチタニアゾルを密閉容器内で80～250℃の範囲の温度で加熱処理して製造したアナターゼ型酸化チタンスラリーが挙げられるが、チタニア粉末、チタニアスラリーの作製法は何ら限定されず、本発明の方法により製造するコート材には、あらゆるチタニア粉末・スラリー等の混合使用が可能である。

また、酸化チタン以外の光触媒、例えば、ZnO、CdSなどの固定化強度を上げるバインダーとして使用可能である。

また、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を密閉容器内で80～250℃の範囲（望ましくは、240℃以下）の温度で加熱処理して製造したアナターゼ型酸化チタンスラリーにオゾンガスを流通させて、アナターゼ型酸化チタンスラリーをオゾン処理することにより、スラリー内にバインダーを製造することも可能である。具体的な一例としては、チタンイソプロポキシドをイソプロピルアルコール中で少量の水を添加するとで調製したチタニアゾルを密閉容器内で80～250℃の範囲の温度で加熱処理して製造したアナターゼ型酸化チタンスラリーをオゾン処理することで、密着強度を向上させるバインダーを製造する場合が挙げられる。

さらに、オゾン処理した後の液をアルコールなどの有機溶剤を用いて希釈して使用してもよい。例えば、イソプロピルアルコールを用いて希釈する場合は、酸化チタンコーティングが110℃以下の低温で可能である。また、希釈率については、それによりコーティング層の厚さを制御できるので、コートする部材により調節することができる。



本発明の酸化チタンコート材をコートする部材としては、無機物、有機物、金属類の単独体及びこれらの複合体のいずれの部材でも良く、部材の表面形状を問わず低温下、例えば、 $110^{\circ}\text{C}$ 以下でコーティングが可能である。また、加熱処理のかわりに、太陽光の照射による乾燥によっても固定化可能である。

無機物としては、ガラス、陶器類、セメント類、セラミックス類、砂等、また、無機物を繊維状に加工したものがある。有機物としては、ポリエチレン、ABS、ポリプロピレン、ポリメチルメタアクリレート、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン等の熱硬化性樹脂やFRP、ゴムなどがある。金属材料としては、アルミニウム、鉄、銅等、及びこれらの金属複合材など制限がなくコート可能である。

本発明の方法で製造したコート材のコーティング方法は、刷毛、スプレー、スピコート、ディップコートなどいずれの手法も用いることができる。

### 実施例

以下、本発明の好適な実施例及びその比較例について説明する。

#### 実施例A1

チタンイソプロポキシド14.96gをイソプロパノール50mlに溶解させてチタンイソプロポキシド溶解液を調製し、予め2N塩酸2.5ml、水3ml、イソプロパノール94.5mlを混合したものをチタンイソプロポキシド溶解液に毎分10mlで5分間、すなわち、50ml滴下した。得られたチタニアゾル溶液におけるチタンイソプロポキシド、水、塩酸のモル比は、 $1:3:0.05$ であった。

得られた透明チタニアゾル50gを100mlの容器に入れ、密閉下にて $240^{\circ}\text{C}$ 下で6時間保持した。このとき、密閉容器内の圧力は53atmAまで上昇した。処理後得られた白色粉末を $110^{\circ}\text{C}$ 下で乾燥させた後、X線回折(XRD)により結晶構造を分析したところ、図2に示すように、得られた結晶はアナターゼ型酸化チタンの一つであるP-25(日本アエロジル株式会社製)(図1にXRD分析結果を示す)と同様の回折ピークが得られており、アナターゼ型酸化チタンが生成していた。

生成したアナターゼ型酸化チタンの比表面積は $67\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)であ

った。得られた粉末は98%以上の収率で酸化チタンが含まれており、加熱処理後の溶剤ロスも0.3%であった。

#### 比較例A1

実施例A1で調製したチタニアゾルを、密閉容器内で加熱処理することなく、常圧、常温で保持したところ、時間の経過とともに溶液粘性が増大し、5時間後に透明ゲルを形成した。なお、これ以後放置しても透明ゲルのままであり、白色粉末は形成されなかった。

また、実施例A1で調製したチタニアゾルを、調製直後に常圧下で110℃、5時間処理して、乾燥させ、白色粉末を得た。この白色粉末をX線回折(XRD)により分析したが、図3からわかるように、アモルファス構造であった。

また、実施例A1で調製したチタニアゾルを、常圧の下で400℃で処理することにより、アナターゼ型酸化チタンが得られたが(図4にXRD分析結果を示す)、粉末は有機物質の残留により若干灰色をしていた。

#### 実施例A2

実施例A1で得た透明チタニアゾル50gを100mlの容器内に密閉し、150℃で6時間処理した。これにより白色の粉末が得られ、この粉末をX線回折(XRD)で分析したところ、図5に示すように、アナターゼ型酸化チタンが生成していた。

#### 実施例A3

実施例A1において密閉下の加熱処理で製造したアナターゼ型酸化チタンの微粒子を含有する液を、超音波洗浄器(高周波出力65W)で10分間処理し、沈降していた酸化チタン粒子を溶液中に分散させた。得られたスラリーのpHは4.9であり、このアナターゼ型酸化チタンの分散液は20日以上放置しても、沈降は見られず、アナターゼ型酸化チタンはきわめて安定に分散していた。

この分散液(スラリー)を、1リットルのガラス製のセパラブルフラスコの内面にコートし、110℃で30分間乾燥させた。セパラブルフラスコの内面にコーティングされた酸化チタンは0.25gであった。酸化チタンコート後のセパラブルフラスコ内に低圧水銀灯(10W)を照射して、500ppmのアセトアルデヒドの分解特性を評価した。その結果を図6に示す。

水銀灯を照射しないときには、アセトアルデヒド濃度は、フラスコ内に注入したときに内面の酸化チタンに吸着したアセトアルデヒドが減少しただけで、注入時のアセトアルデヒド濃度を維持していた（図6における－30分から0分までに該当）。水銀灯の照射により、フラスコ内のアセトアルデヒド濃度は減少し、約40分で全量がなくなった。さらに、フラスコ内部の二酸化炭素（アセトアルデヒドの分解生成物）について分析したところ、水銀灯の照射と同時にフラスコ内の二酸化炭素濃度が増大した。

これらのことから、光触媒活性を持つアナターゼ型酸化チタンにより、アセトアルデヒドが分解除去されたことがわかる。

以上説明した実施例、比較例におけるX線測定条件、ガス濃度の測定条件は、下記に示す通りである。

(1) X線測定条件

X線装置；日本フィリップ社製PW3050型

X線源；Cu K $\alpha$ 線

出力；管電圧40kV、管電流30mA

走査； $\theta/2\theta$ スキャン

走査範囲（回折角 $2\theta$ ）； $5^{\circ} \sim 75^{\circ}$

スキャンスピード； $0.05^{\circ} (2\theta/\text{sec})$

検出器；プロポーショナルカウンター

(2) ガス濃度の測定条件

アセトアルデヒド；GC-FID（水素炎イオン化検出器）式（島津GC-14B）

カラム；DB-WAX（直径 $0.25\mu\text{m}$ 、長さ30m）

キャリアガス流量； $41\text{ml}/\text{分}$ （He）

スプリット比； $1/40$ （メイクアップガスHe使用）

カラム温度； $100^{\circ}\text{C}$

インジェクション温度； $230^{\circ}\text{C}$

検出器温度； $250^{\circ}\text{C}$

CO<sub>2</sub> ; GC-FID (水素炎イオン化検出器) 式 (島津GC-14A)

メタナイザ (MTN-1)、400℃にて前処理実施

カラム ; ポラパック Q

キャリアガス流量 ; 50 ml / 分 (水素)

カラム温度 ; 50℃

インジェクション温度 ; 100℃

検出器温度 ; 100℃

第1の本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) チタニアゾル、チタニアゲルまたはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理するので、加熱処理温度が250℃以下の低温で、高い光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタン粉末及びこれを含むスラリーを製造することができる。

(2) 原料調製工程、加熱処理工程の2工程でアナターゼ型酸化チタンを製造することができ、工程数が少なく簡便な方法である。

(3) 粉末状の酸化チタンを得る場合には、加熱処理後に、溶媒 (溶剤) を100℃程度の温度で蒸発乾燥させればよく、得られたアナターゼ型酸化チタン粉末の比表面積は50 m<sup>2</sup> / g から100 m<sup>2</sup> / g であり、高い比表面積を保有している。

(4) 酸化チタンの原料を溶解させた溶媒 (溶剤) を加熱処理後にロスなく回収でき、また、生成したアナターゼ型酸化チタンの粒子を分散させてスラリーとするための溶媒として使用することができる。

(5) 加熱処理後のアナターゼ型酸化チタンは溶媒下部に微粒子として存在するが、原料の調製に使用した溶媒 (溶剤) 中で、超音波での分散処理 (機械的攪拌も可) をすることにより、室温下で、きわめて安定な、酸化チタン粒子の沈降のないアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造することができる。

(6) 得られたアナターゼ型酸化チタンスラリーは、貯蔵安定性・分散性がきわめて高く、優れた光触媒活性を持つコーティング材として、100℃程度の温度でコーティングでき、耐熱性の弱い材質表面にもコーティングが可能である。また、太陽光での乾燥によっても代替することができる。

### 実施例 B 1

チタンイソプロポキシド 9.36 g を過酸化水素水（濃度 30 wt %）50 ml に入れ、加水分解を行った。10 分後、450 ml の過酸化水素水を追加の上、3 時間静置して加水分解させ、黄色透明チタニアゾルの液体を得た。

これを 110℃ 下で 30 分間乾燥させて黄色粉末とし、X 線回折（XRD）により結晶構造を解析した。その結果、図 7 に示すように、アナターゼ、ルチル、ブルッカイト、アモルファスの 4 種の酸化チタンを含む粉末体であった。黄色ゾル内に含まれる過酸化水素の含有率は 0.004 wt % であった。

一方、上記の黄色透明チタニアゾル 50 g を 100 ml の容器に入れ、密閉下にて 240℃ 下で 3 時間保持した。このとき、密閉容器内の圧力は 33 atm まで上昇した。処理後のスラリーに含まれる過酸化水素の含有率は 0 wt % であった。

処理後得られた白色粉末を 110℃ 下で 30 分間乾燥させた後、X 線回折（XRD）により結晶構造を分析したところ、図 8 に示すように、得られた結晶は、アモルファス酸化チタンがアナターゼ型酸化チタンに変化しており、アナターゼ型を主成分として含む酸化チタンが得られた。得られた粉末は 98% 以上の収率で酸化チタンが含まれており、加熱処理後の溶剤ロスも 0.3% であった。

また、処理後の分散液を、1 リットルのガラス製のセパラブルフラスコの内面にコートし、110℃ で 30 分間乾燥させた。セパラブルフラスコの内面にコーティングされた酸化チタンは 0.25 g であった。酸化チタンコート後のセパラブルフラスコ内に低圧水銀灯（10 W）を照射して、500 ppm のアセトアルデヒドの分解特性を評価した。その結果を図 9 に示す。

水銀灯を照射しないときには、フラスコ内のガス中に含まれるアセトアルデヒド濃度は、注入後 30 分で 200 ppm まで低下した（図 9 における -30 分から 0 分までに該当）。これは、ガスを注入したときにフラスコ内面の酸化チタンに吸着したアセトアルデヒドが減少しただけである。水銀灯の照射により、フラスコ内のガス中のアセトアルデヒド濃度は減少し、約 15 分で全量がなくなった。さらに、フラスコ内部の二酸化炭素（アセトアルデヒドの分解生成物）について分析したところ、水銀灯照射前では二酸化炭素の発生は見られないが、水銀灯の

照射と同時にフラスコ内の二酸化炭素濃度が増大した。

これらのことから、光触媒活性を持つアナターゼ型酸化チタンにより、アセトアルデヒドが分解除去されたことがわかる。

#### 実施例 B 2

実施例 B 1 で得た黄色透明チタニアゾル 50 g を 100 ml の容器内に密閉し、120℃で3時間処理した。このとき、密閉容器内の圧力は 1.5 atmA まで上昇した。これにより白色の粉末が得られ、この粉末を X 線回折 (XRD) で分析したところ、図 10 に示すように、アナターゼ型酸化チタンを主成分としていた。

#### 実施例 B 3

実施例 B 1 で得た黄色透明チタニアゾル 50 g を 100 ml の容器内に密閉し、200℃で3時間処理した。このとき、密閉容器内の圧力は 16.4 atmA まで上昇した。これにより白色の粉末が得られ、この粉末を X 線回折 (XRD) で分析したところ、図 11 に示すように、アナターゼ型酸化チタンを主成分としていた。

以上説明した実施例における X 線測定条件、ガス濃度の測定条件は、下記に示す通りである。

##### (1) X 線測定条件

X 線装置 ; 理学電機製 R I N T 2 5 0 0

X 線源 ; C u K  $\alpha$  線

出力 ; 管電圧 40 kV、管電流 200 mA

走査 ;  $\theta / 2 \theta$  スキャン

走査範囲 (回折角  $2 \theta$ ) ;  $5^{\circ} \sim 75^{\circ}$

スキャンスピード ;  $0.05^{\circ} (2 \theta / \text{sec})$

検出器 ; シンチレーションカウンタ

## (2) ガス濃度の測定条件

アセトアルデヒド ; GC-FID (水素炎イオン化検出器) 式 (島津GC-14B)

カラム ; DB-WAX (直径0.25mm、長さ30m)

キャリアガス流量 ; 41ml/分 (He)

スプリット比 ; 1/40 (メイクアップガスHe使用)

カラム温度 ; 100℃

インジェクション温度 ; 230℃

検出器温度 ; 250℃

CO<sub>2</sub> ; GC-FID (水素炎イオン化検出器) 式 (島津GC-14A)

メタナイザ (MIN-1)、400℃にて前処理実施

カラム ; ポラパック Q

キャリアガス流量 ; 50ml/分 (水素)

カラム温度 ; 50℃

インジェクション温度 ; 100℃

検出器温度 ; 100℃

第2の本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) 本発明の処理で得られる水系のチタニアゾル、チタニアゲルまたはチタニアゾル・ゲル混合体は、酸化チタンと水のみを含有し有機溶剤を含有しないので、部材へコートする際に、乾燥工程で有機溶剤を発生させることなくコーティングが可能である。また、耐有機溶剤性の低い部材へのコーティングも可能である。

(2) 加熱処理温度が270℃以下、望ましくは240℃以下の低温で、高い光触媒活性を発現するアナターゼ型酸化チタン粉末及びこれを含有する水系のスラリーを製造することができる。

(3) 原料調製工程、加熱処理工程の2工程でアナターゼ型酸化チタンを製造することができ、工程数が少なく簡便な方法である。

(4) 粉末状の酸化チタンを得るためには、加熱処理後に、水を100℃程度の温度で蒸発乾燥させればよく、この場合も有機溶剤は発生しない。

(5) 処理後のアナターゼ型酸化チタンは溶媒下部に微粒子として存在するが、原料の調製に使用した溶媒（水）中で、攪拌（超音波での分散処理も可）することにより、室温下で、きわめて安定な、酸化チタン粒子の沈降のない水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーを製造することができる。

(6) 得られた水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーは、貯蔵安定性・分散性がきわめて高く、優れた光触媒活性を持つコーティング材として、100℃程度の温度でコーティングでき、耐熱性の弱い材質表面にもコーティングが可能である。

(7) 本発明の処理で得られるチタニアゾル等は水系であるので、適当な金属塩の添加も可能である。

#### 実施例C1

チタンイソプロポキシド14.96gをイソプロパノール50mlに溶解させてチタンイソプロポキシド溶解液を調製し、予め2N塩酸2.5ml、水3ml、イソプロパノール94.5mlを混合したものをチタンイソプロポキシド溶解液に毎分10mlで5分間、すなわち、50ml滴下した。得られたチタニアゾル溶液におけるチタンイソプロポキシド、水、塩酸のモル比は、1:3:0.05であった。

得られた透明チタニアゾル110gを250mlの容器に入れ、温度25℃下で、オゾン（オゾン発生量180mg/Nl、酸素流量40Nm<sup>3</sup>/分）を60分間流通させた。オゾン流通後の液5gをイソプロパノール35g（重量比1:7）で希釈した。

この液をガラス基板表面にコートし110℃で30分間乾燥させたものは、鉛筆硬度で6H以上であり、粘着性テープの貼付・剥脱によるコーティング層の剥離はみられなかった。また、ガラスの透明度も極めて良好であった。

上記のコート材を、1リットルのガラス製のセパラブルフラスコの内面に刷毛によりコートし、110℃で30分間乾燥させた。セパラブルフラスコの内面にコーティングされた酸化チタンは0.02gであった。酸化チタンコート後のセパラブルフラスコ内に低圧水銀灯（10W）を照射して、500ppmのアセトアルデヒドの分解特性を評価した。その結果を図12に示す。



水銀灯を照射しないときには、アセトアルデヒド濃度は、フラスコ内に注入したときに内面の酸化チタンへの吸着により約10%のアセトアルデヒドが減少しただけで、その後はアセトアルデヒド濃度を維持していた（図12における-30分から0分までに該当）。水銀灯の照射により、フラスコ内のガス雰囲気中のアセトアルデヒド濃度は減少し、約50分で全量がなくなった。さらに、フラスコ内部の二酸化炭素（アセトアルデヒドの分解生成物）について分析したところ、水銀灯の照射と同時にフラスコ内の二酸化炭素濃度が増大した。

これらのことから、光触媒により、アセトアルデヒドが分解除去されたことがわかる。

### 実施例 C 2

実施例 C 1 記載の方法で調製した透明チタニアゾル 110 g を 250 ml の容器に入れ、温度 25℃ 下で、オゾン（オゾン発生量 180 mg / N1、酸素流量 40 Nm l / 分）を 60 分間流通させた。オゾン流通後の液 5 g をイソプロパノール 35 g（重量比 1 : 7）で希釈し、前記の透明チタニアゾルを密閉下にて 240℃ で 3 時間処理して製造したアナターゼ型酸化チタンスラリーを 0.5 g 添加して、酸化チタンコート材を得た。

このコート材をガラス基板表面にコートし 110℃ で 30 分間乾燥させたものは、鉛筆硬度で 6 H 以上であり、粘着性テープの貼付・剥脱によるコーティング層の剥離はみられなかった。また、ガラスの透明度も極めて良好であった。

上記のコート材を、1 リットルのガラス製のセパラルフラスコの内面に刷毛によりコートし、110℃ で 30 分間乾燥させた。セパラルフラスコの内面にコーティングされた酸化チタンは 0.04 g であった。実施例 C 1 と同様に、セパラルフラスコ内に低圧水銀灯（10 W）を照射して、500 ppm のアセトアルデヒドの分解特性を評価した。その結果を図 13 に示す。

水銀灯を照射しないときには、アセトアルデヒド濃度は、フラスコ内に注入したときに内面の酸化チタンへの吸着により約 20% のアセトアルデヒドが減少しただけで、その後はアセトアルデヒド濃度を維持していた（図 13 における -30 分から 0 分までに該当）。水銀灯の照射により、フラスコ内のアセトアルデヒド濃度は減少し、約 40 分で全量がなくなった。さらに、フラスコ内部の二

## 30

酸化炭素について分析したところ、水銀灯の照射と同時にフラスコ内の二酸化炭素濃度が増大した。

これらのことから、活性の増大した光触媒により、アセトアルデヒドが分解除去されたことがわかる。

### 実施例 C 3

実施例 C 1 記載の方法で調製した透明チタニアゾル 110 g を 250 ml の容器に入れ、温度 25℃ 下で、オゾン（オゾン発生量 180 mg / N1、酸素流量 40 Nm l / 分）を 60 分間流通させた。オゾン流通後の液 5 g をイソプロパノール 35 g（重量比 1 : 7）で希釈し、アナターゼ型酸化チタン粉末（P-25、日本エアロジル社製）を 0.5 g 添加して、酸化チタンコート材を得た。

このコート材をガラス基板表面にコートし 110℃ で 30 分間乾燥させたものは、鉛筆硬度で 6 H 以上であり、粘着性テープの貼付・剥脱によるコーティング層の剥離はみられなかった。また、ガラスの透明度も極めて良好であった。

上記のコート材を、1 リットルのガラス製のセパラブルフラスコの内面に刷毛によりコートし、110℃ で 30 分間乾燥させた。セパラブルフラスコの内面にコーティングされた酸化チタンは 0.04 g であった。実施例 C 1 と同様に、セパラブルフラスコ内に低圧水銀灯（10 W）を照射して、500 ppm のアセトアルデヒドの分解特性を評価したところ、水銀灯の照射により、フラスコ内のアセトアルデヒドはすべて二酸化炭素に分解された。

これらのことから、活性の増大した光触媒により、アセトアルデヒドが分解除去されたことがわかる。

### 比較例 C 1

1 リットルのガラス製のセパラブルフラスコ内に低圧水銀灯（10 W）を照射して、500 ppm のアセトアルデヒドの分解特性を評価した。その結果を図 14 に示す。

水銀灯を照射しても、フラスコ内面への吸着によるアセトアルデヒドの減少しかみられず、アセトアルデヒドの分解生成物である二酸化炭素の発生はみられなかった。

第 3 の本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

## 31

(1) 優れた光触媒機能を有する酸化チタンを高強度でコートする部材に密着させることができ、かつ、密着強度の維持が可能であり、しかも、光触媒機能が長く持続する。

(2) 本発明の方法で製造された酸化チタンコート材は、低温でコーティングすることができ、耐熱性の弱い材質表面へのコーティングも可能である。一例として、希釈剤や溶媒にイソプロピルアルコールを用いる場合は、酸化チタンコーティングが110℃以下の低温で可能である。

(3) オゾン処理した後の原料をそのまま光触媒として利用することができる上、予め調製した光触媒、例えば、アナターゼ型酸化チタン粉末やアナターゼ型酸化チタンスラリーを別途加える場合は、触媒活性の増大を図ることができる。

(4) 本発明の方法で製造された酸化チタンコート材は、透明性に優れており、コートする部材の外観を損ねることがない。

(5) 酸化チタンコート材を製造してコートする工程において、水酸化チタンの沈殿物を回収する工程等がなく、オゾン処理を行うだけであり、工程が簡単である。

## 32

## 請 求 の 範 囲

1.  $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で示されるアルコール類を溶媒として含有させたチタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、この処理物を乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン粉末を得る工程からなる、アナターゼ型酸化チタンの製造方法。

2.  $C_n H_{2n+1} OH$ の構造式で示されるアルコール類を溶媒として含有させたチタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、超音波により分散させるかまたは攪拌して、アナターゼ型酸化チタンスラリーを得る工程からなる、アナターゼ型酸化チタンの製造方法。

3. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて80～250℃の範囲の温度で加熱処理する、請求項1または2記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

4. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて1.5～350 atmAの範囲の圧力で加熱処理する、請求項1～3のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

5. 密閉容器内を加熱することにより、チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に含まれる溶媒を蒸発させ、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内を加圧する、請求項1～4のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

6. 密閉容器内に不活性ガスを導入することにより、密閉容器内を加圧する、請求項1～5のいずれかに記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

7. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、酸性物質、アルカリ性物質、有機高分子及び無機物質からなる群から選ばれた少なくとも1種を添加する、請求項1～6のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

8. 有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル

## 33

体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン粉末を得る工程からなる、アナターゼ型酸化チタンの製造方法。

9. 有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで、攪拌するかまたは超音波により分散させて、水系のアナターゼ型酸化チタンスラリーを得る工程からなる、アナターゼ型酸化チタンの製造方法。

10. 有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内にて120～270℃の範囲の温度で加熱処理する、請求項8または9記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

11. 密閉容器内を加熱することにより、有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に含まれる溶媒を蒸発させ、蒸発した溶媒ガスにより密閉容器内を1.5～33 atm Aの範囲の圧力で加圧する、請求項8～10のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

12. 有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を製造する出発原料としてチタンアルコキシドを用い、チタンアルコキシドを過酸化水素水及びオゾン水のいずれかの中の水で加水分解すると同時に過酸化水素水及びオゾン水のいずれかの中に溶解させて、有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を得る、請求項8～11のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

13. 有機溶剤を実質的に含まない水系のチタニアゾル水溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、水に可溶な金属塩、酸性物質、アルカリ性物質、有機高分子、無機物質及びチタン以外の金属アルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも1種を添加する、請求項8～12のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

14. 密閉容器内に不活性ガスを導入することにより、密閉容器内を加圧す

る、請求項8～13のいずれか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンの製造方法。

15. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を用意し、これをオゾンガスにより処理して酸化チタンコート材を得る工程を含む、酸化チタンコート材の製造方法。

16. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、水、有機溶媒またはこれらの混合物を溶媒として含有させる、請求項15に記載の酸化チタンコート材の製造方法。

17. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理して得られた酸化チタンコート材を、さらに有機溶剤で希釈する、請求項15または16記載の酸化チタンコート材の製造方法。

18. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体をオゾンガスにより処理し、酸化チタン粉末、酸化チタンスラリー及びこれらの混合体の少なくともいずれかを混合して酸化チタンコート材を得る、請求項15～17のいずれか1項に記載の酸化チタンコート材の製造方法。

19. チタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体に、酸性物質、アルカリ性物質、界面活性剤及びチタン以外の金属アルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも1種を添加する、請求項15～18のいずれか1項に記載の酸化チタンコート材の製造方法。

1 / 14

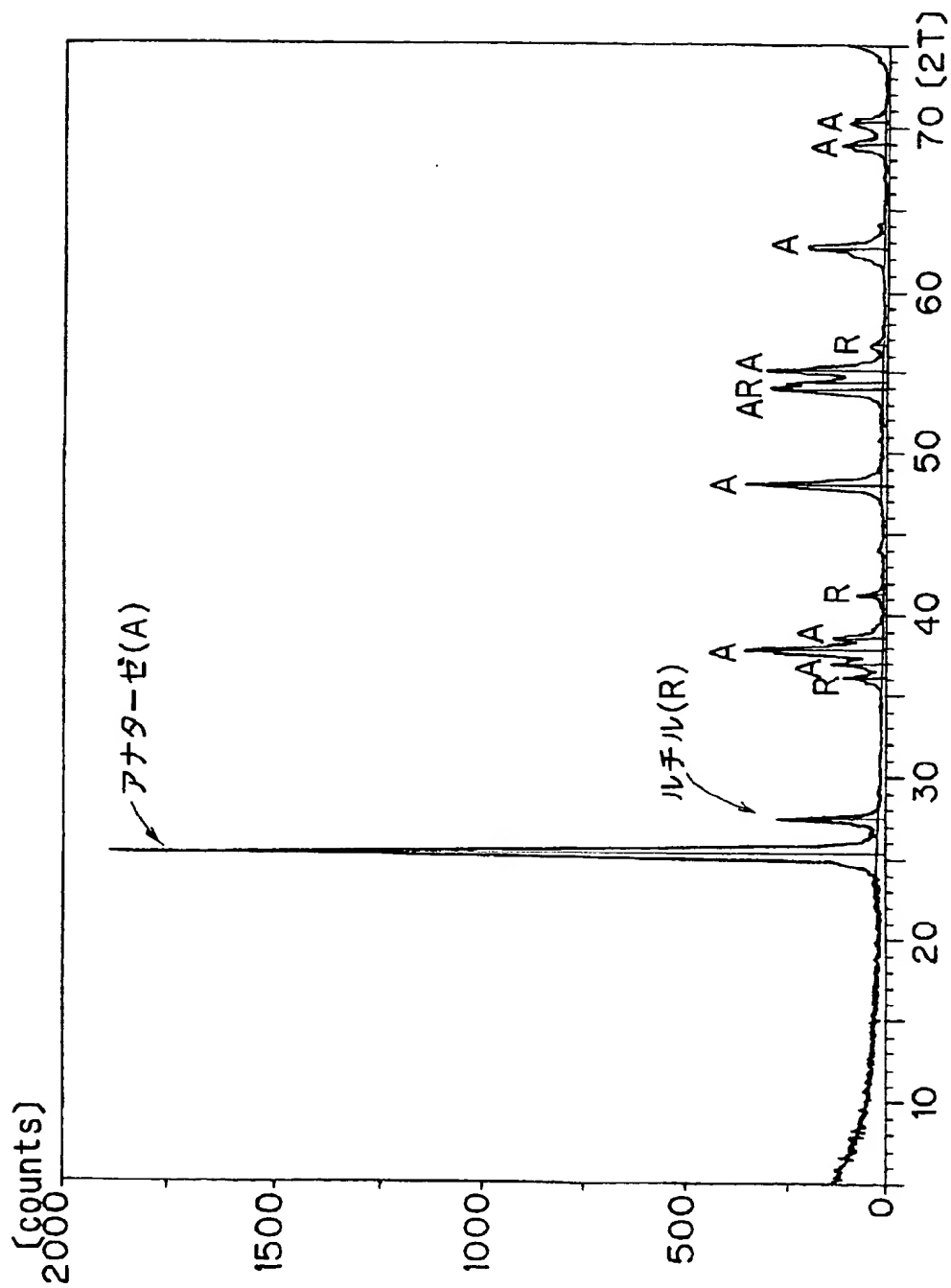


FIG. 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



2/14

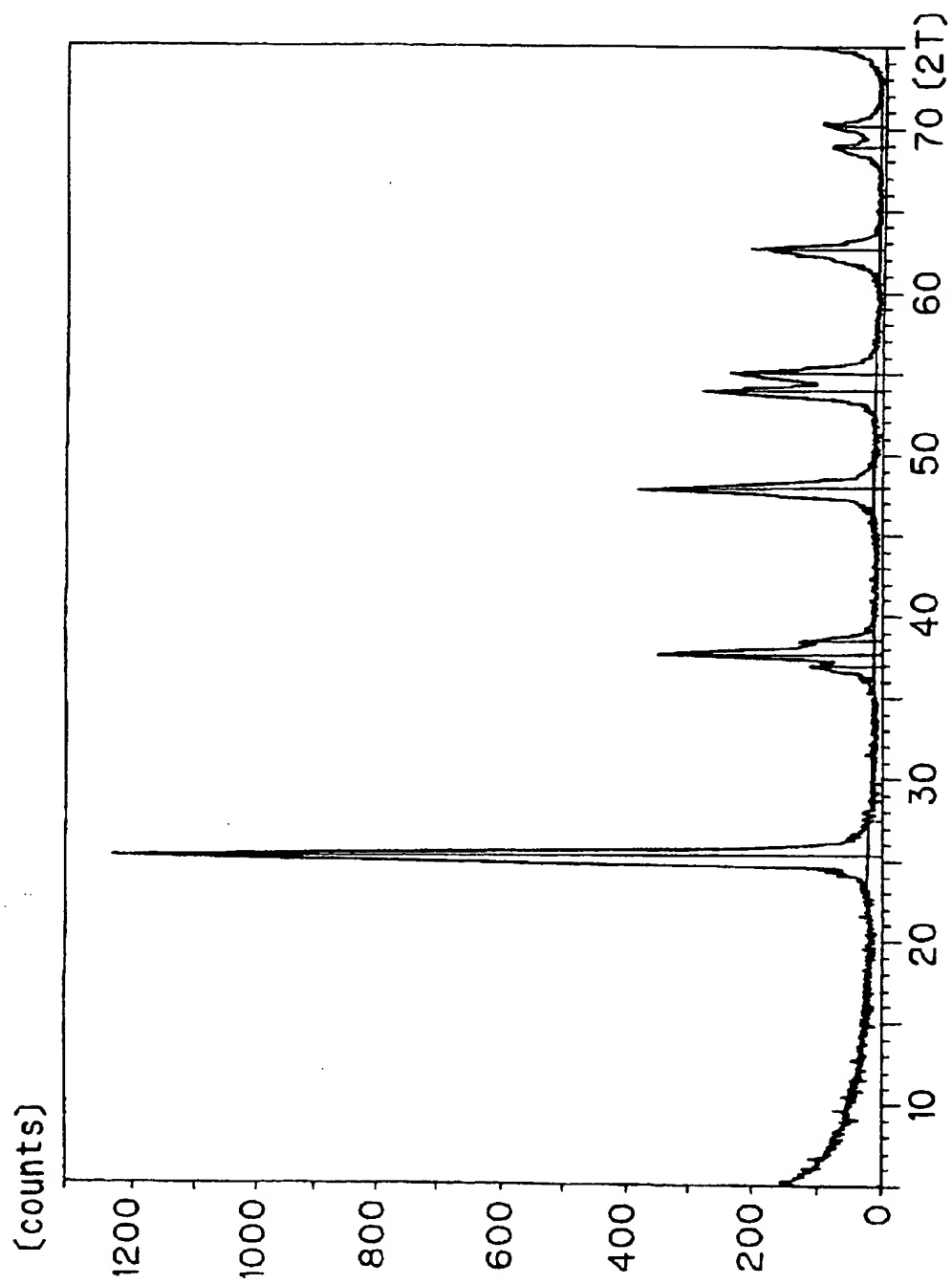


FIG. 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

3/14

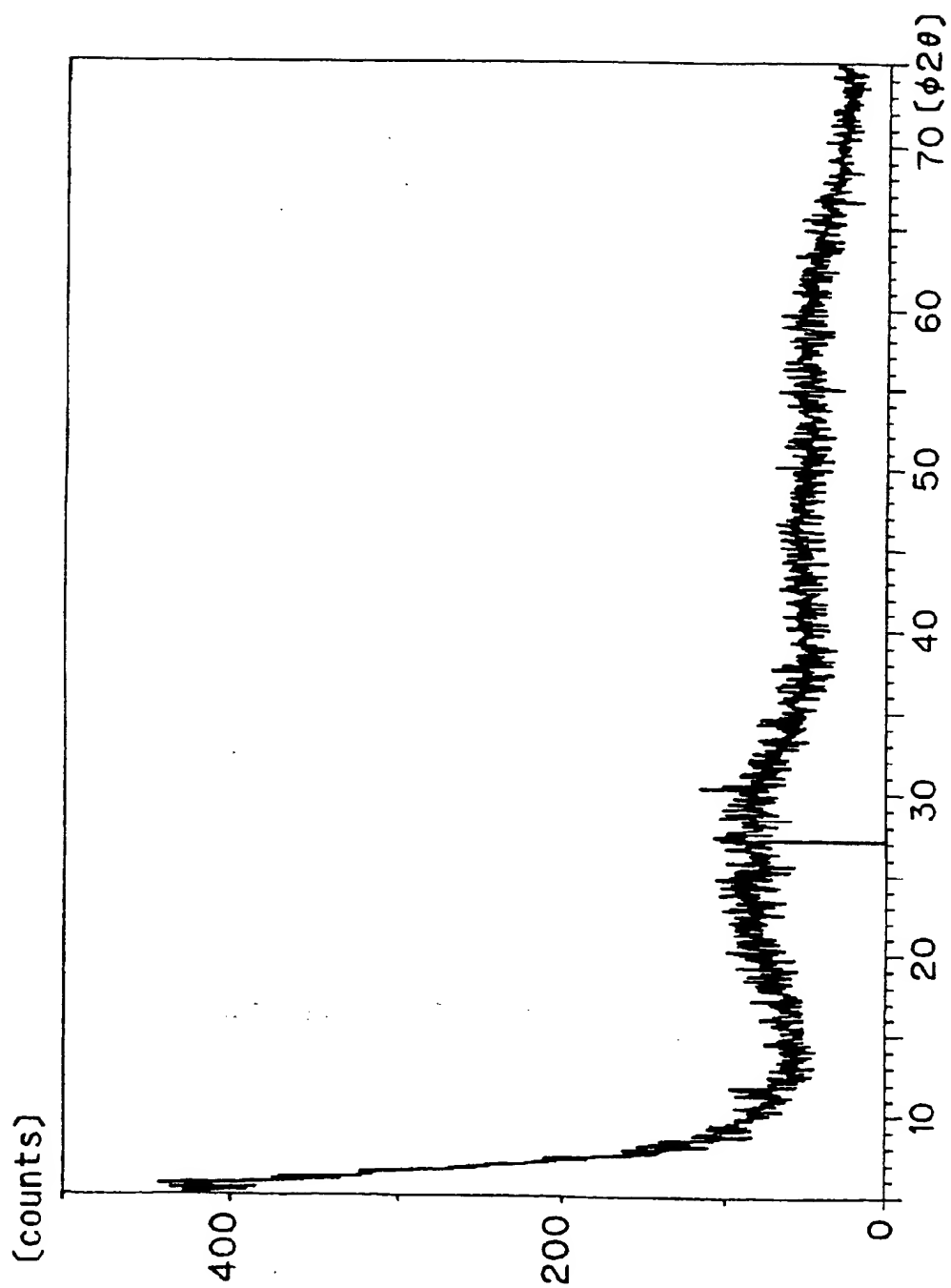


FIG. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4/14

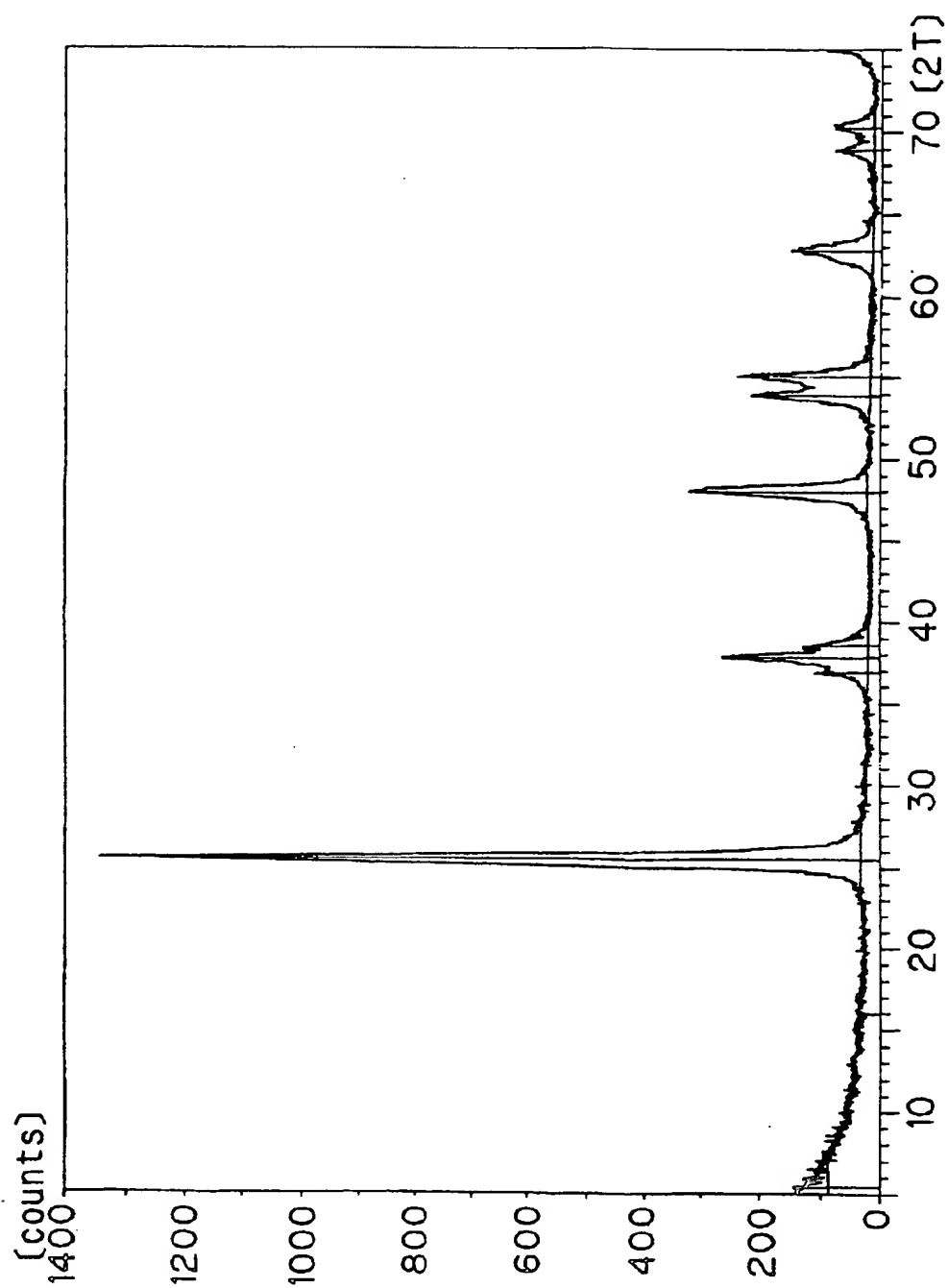


FIG. 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

5/14

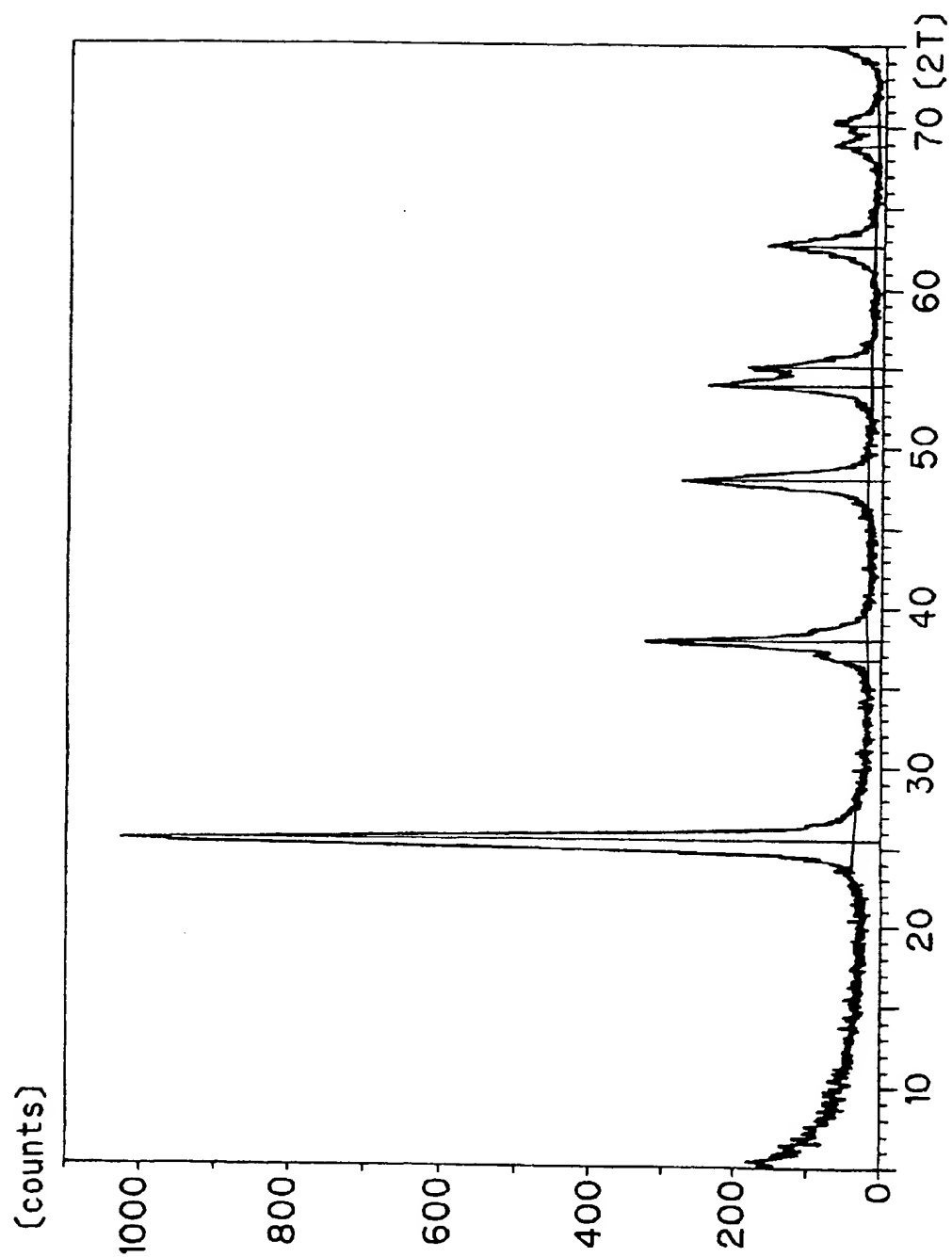


FIG. 5

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



6/14

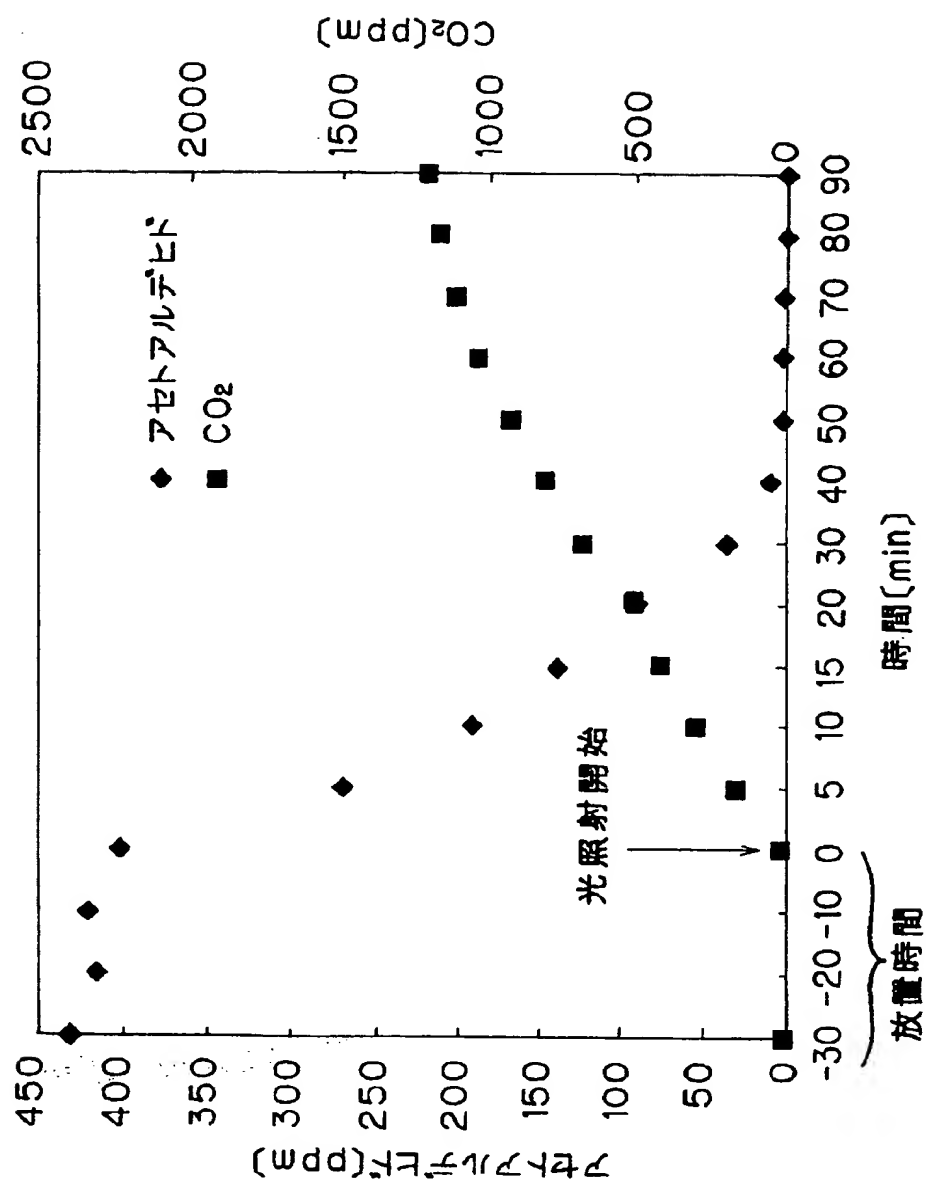


FIG. 6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7/14

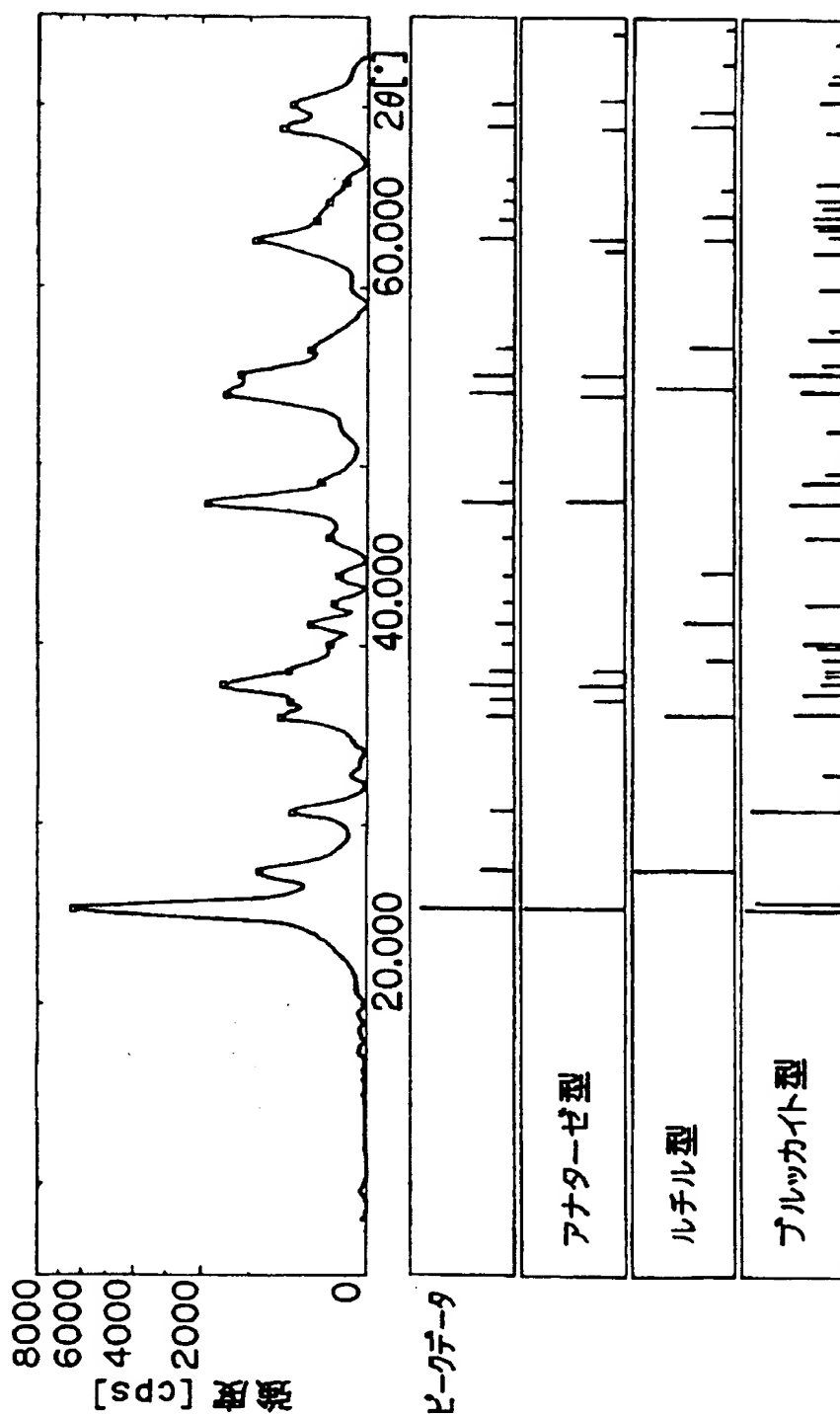


FIG. 7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

8/14

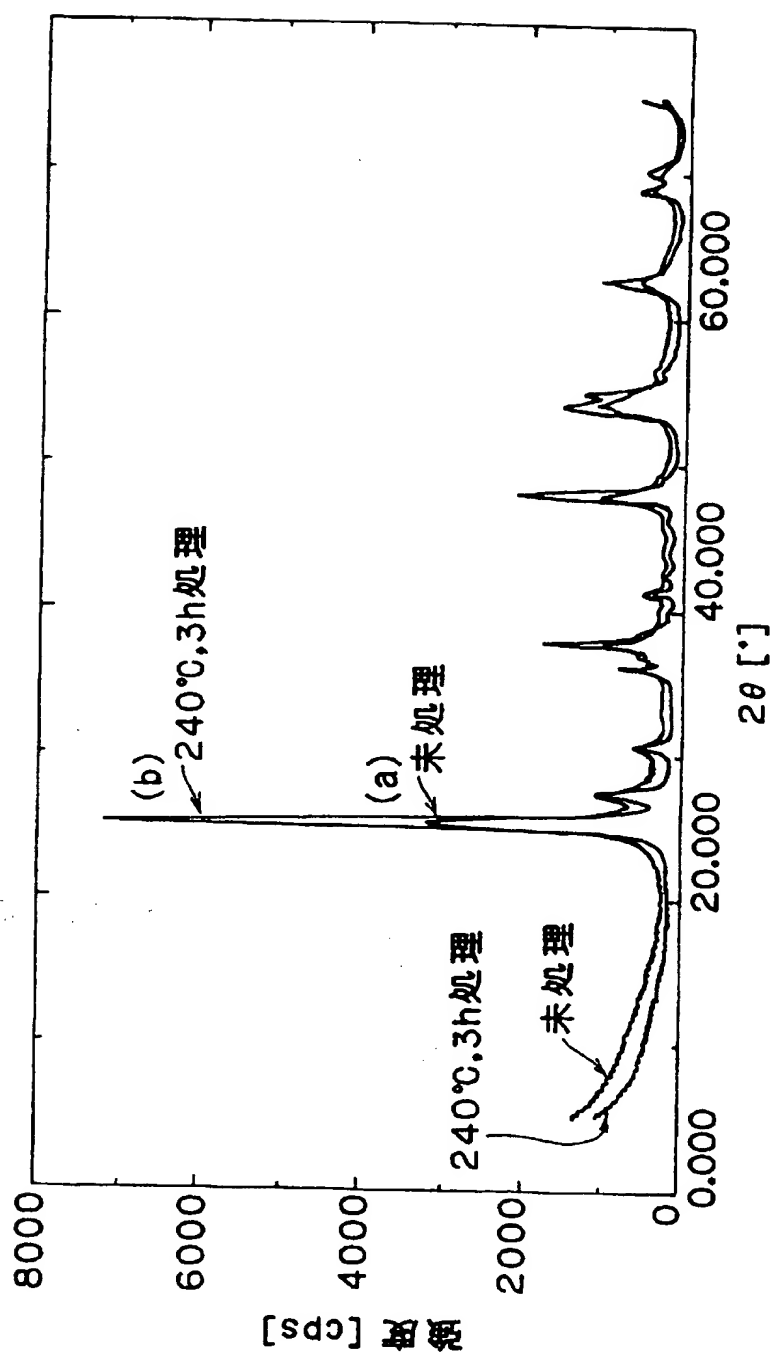


FIG. 8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9/14

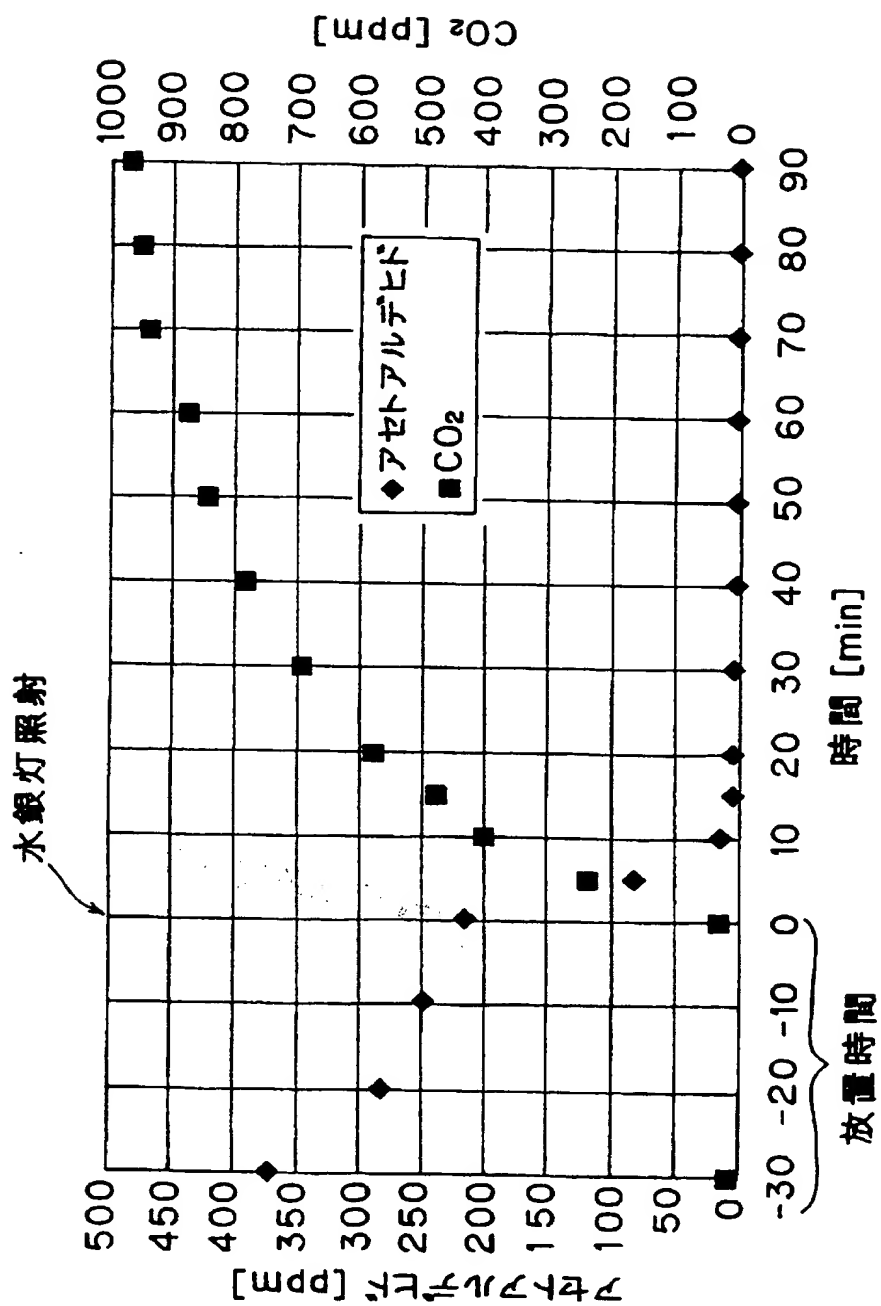


FIG. 9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



10/14

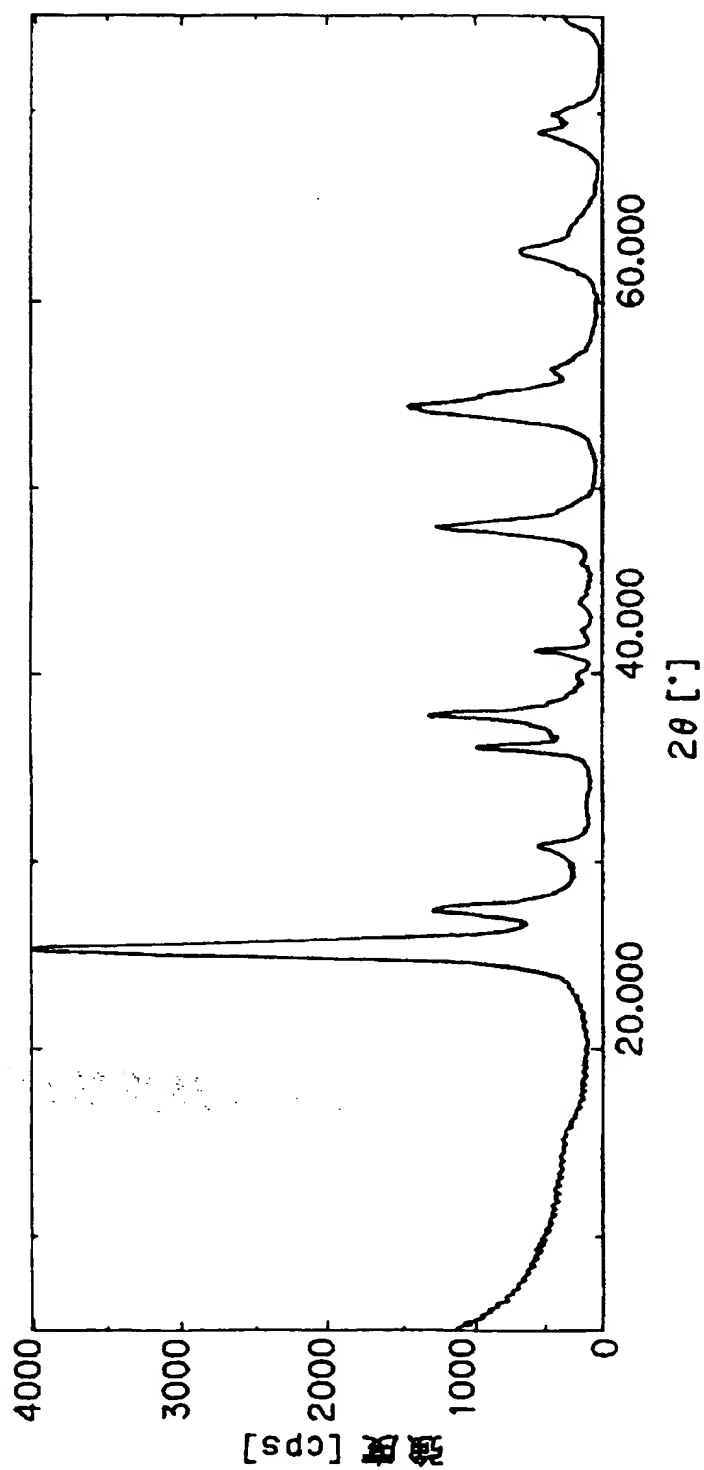


FIG. 10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

11/14

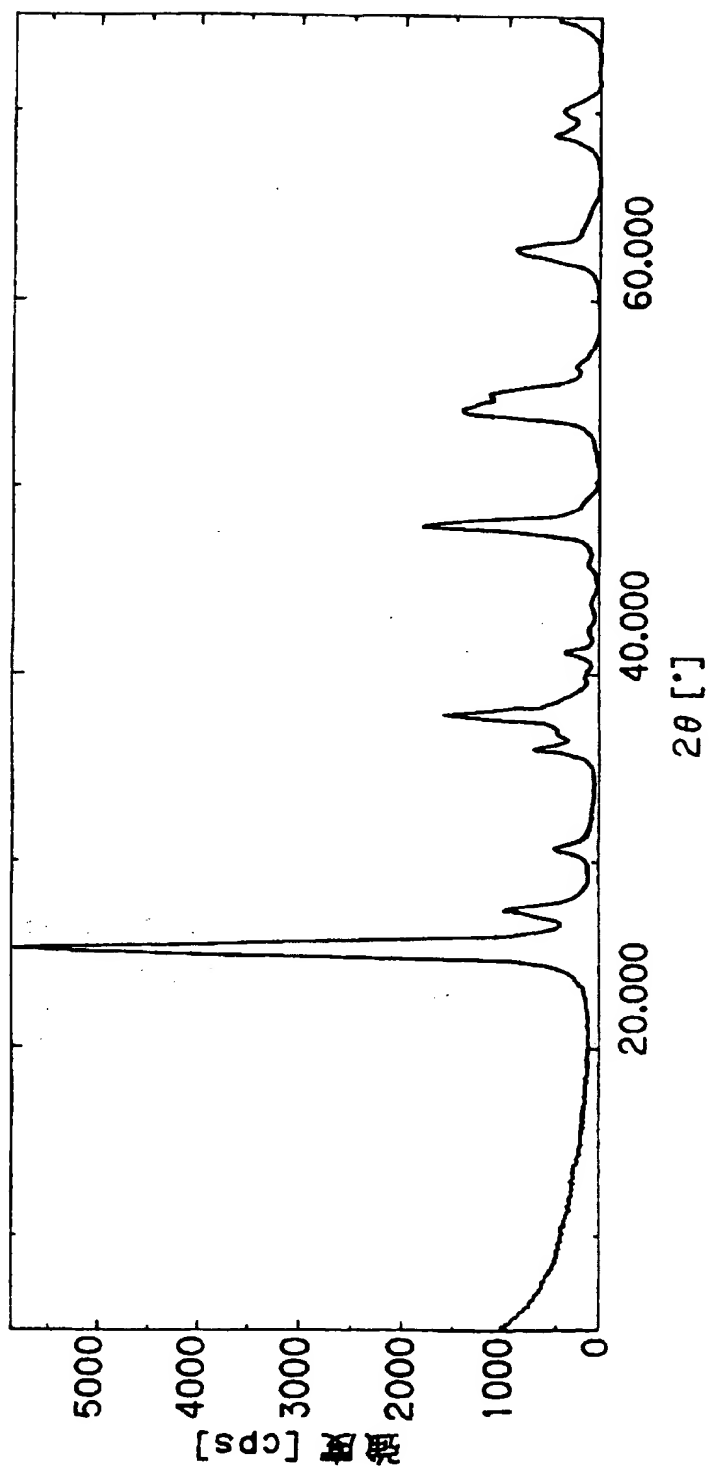


FIG. 11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

12/14

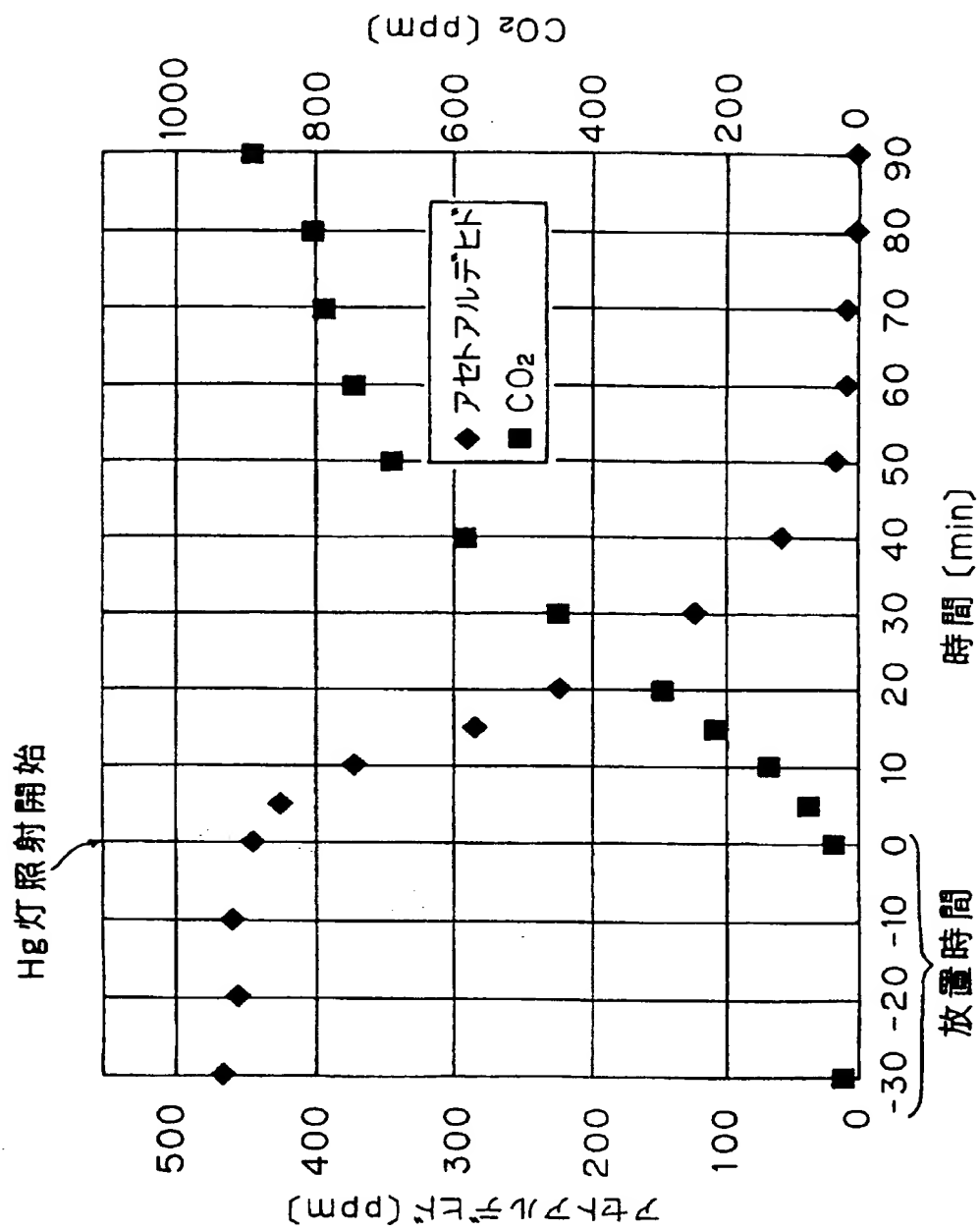


FIG. 12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

13/14

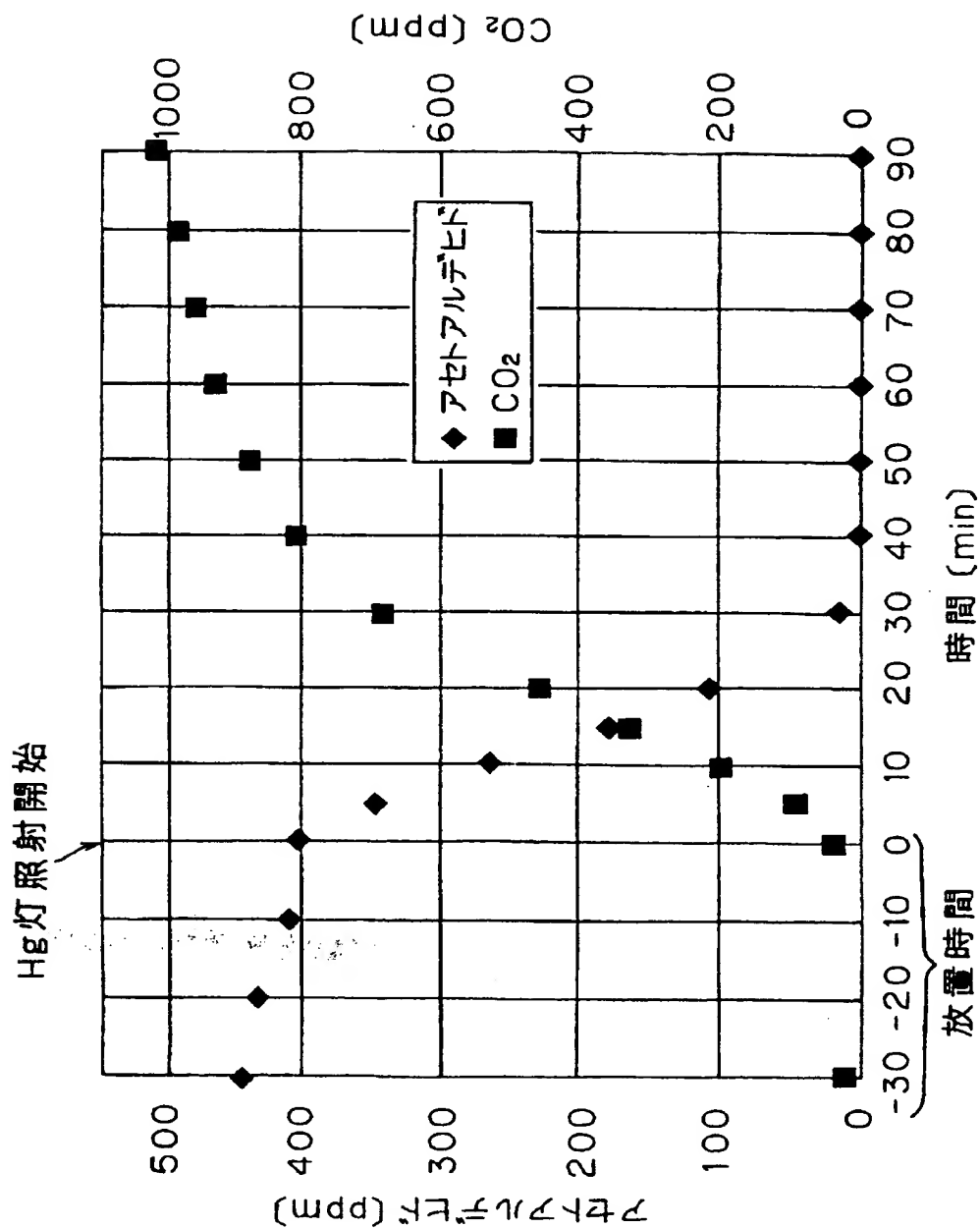


FIG. 13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



14/14

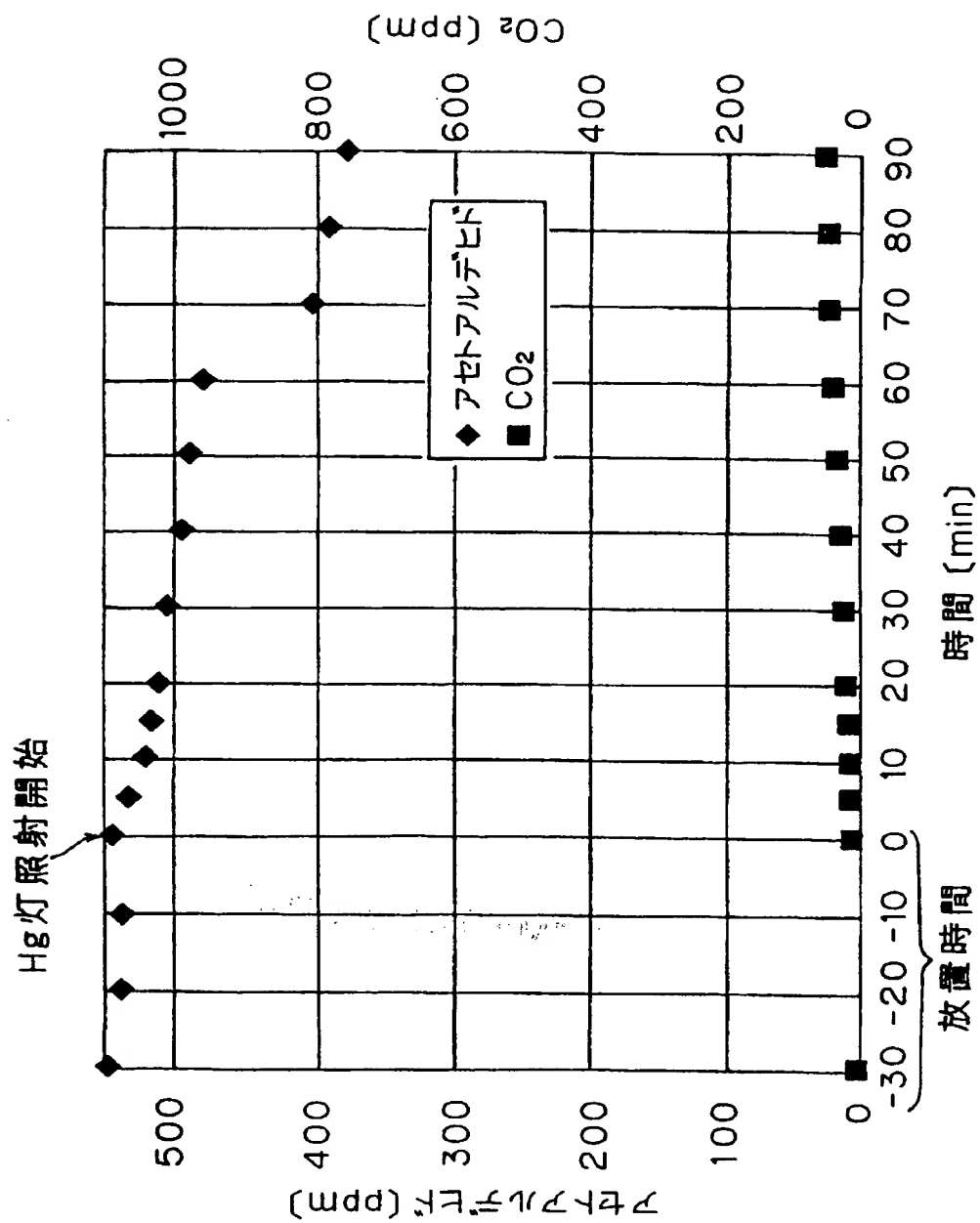


FIG. 14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/04, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-265223, A (Tayca Corp.), 6 October, 1998 (06. 10. 98), Claims ; Par. Nos. [0017], [0018] ; Examples (Family: none)	1-7
X	JP, 06-293519, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 21 October, 1994 (21. 10. 94), Claims ; Par. Nos. [0007], [0011] to [0019] ; Examples & EP, 581216, A & AU, 9342168, A & CA, 2101360, A & TW, 265355, A & DE, 69307208, E & ES, 2096152, T3 & CN, 1093060, A & SG, 42893, A	8-11, 13, 14
X	JP, 63-017221, A (Taki Chemical Co., Ltd.), 25 January, 1988 (25. 01. 88), Claims ; page 2, lower right column, line 13 to upper right column, line 6 ; page 3, lower right column, lines 4 to 8, 15 to 18 ; Examples (Family: none)	9-11, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
16 September, 1999 (16. 09. 99)

 Date of mailing of the international search report  
12 October, 1999 (12. 10. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-229139, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 26 September, 1988 (26. 09. 88), Claims ; Examples & US, 5403513, A & KR, 9603239, A	8-14
A	JP, 11-029759, A (Teikoku Chemical Industries Co., Ltd.), 2 February, 1999 (02. 02. 99), Claims ; Par. No. [0012] ; Examples (Family: none)	15-19
A	JP, 60-065708, A (Toshiba Corp.), 15 April, 1985 (15. 04. 85), Claims ; Examples (Family: none)	15-19

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/04, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-265223, A(テイカ株式会社) 06. 10月. 1998 (06. 10. 98) 特許請求の範囲, 【0017】 - 【0018】, 実施例(ファミリーなし)	1-7
X	JP, 06-293519, A(石原産業株式会社) 21. 10月. 1994 (21. 10. 94) 特許請求の範囲, 【0007】, 【0011】 - 【0019】, 実施例&EP, 581216, A&AU, 9342168, A&CA, 2101360, A&TW, 265355, A&DE, 69307208, E&ES, 2096152, T3&CN, 1093060, A&SG, 42893, A	8-11, 13, 14
X	JP, 63-017221, A(多木化学株式会社) 25. 1月. 1988 (25. 01. 88) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第13行-右上欄第6行, 第3頁右下欄第4-8行, 第3頁右下欄第15-18行, 実施例(ファミリーなし)	9-11, 13, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 09. 99

国際調査報告の発送日

12.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二



4 G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)